# Über die Merkurierung einiger Naphtalinderivate. Ein Beitrag zur Lehre von der Teilbarkeit der Valenz.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der hohen

**Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau**

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

**Richard Brieger.**

ACAD. LYON BAT. BIBL.

---

**Sonnabend, den 20. Dezember 1913, vorm. 10 Uhr im Musiksaal.**

Vortrag:

**Die Methodik der Untersuchung galenischer Arzneimittel**

und

**Promotion.**

---

Breslau 1913

Druck von Graß, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung einer hohen philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

---

Referent: Herr Professor Dr. J. Gadamer.

---

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 12. November 1913.

Meinen Eltern

Über die Einführung des Quecksilbers in Naphtalin berichtet Dimroth[1]), in Naphtol Bamberger[2]), in Naphtolmonosulfosäure ein Patent[3]). Dimroth erhielt aus einer Schmelze von Naphtalin mit Quecksilberazetat mehrere Naphtalin-Quecksilberverbindungen, von denen nur eine genauer untersucht und als α-Naphtylquecksilberchlorid erkannt wurde. Bamberger bemerkte bei Gelegenheit von Oxydationsversuchen den Eintritt von Quecksilber in β-Naphtol. Er beschreibt kurz ein β-Naphtolquecksilberazetat und deutet an, daß man aus α-Naphtol ebenfalls ein Quecksilberderivat erhält. Das Patent schließlich gibt an, daß β-Naphtolmonosulfosäure und Sublimat bei Gegenwart von Alkalikarbonat eine „Quecksilberoxychloridverbindung" der Formel $ClHgC_{10}H_6OSO_3Na$ liefern. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, ob Naphtole, Naphtylamine und ihre Sulfosäuren merkurierbar sind, und welche Gesetzmäßigkeiten dabei zutage treten.

Es konnten eine Anzahl gut charakterisierter Quecksilberderivate dieser Verbindungen dargestellt und an ihnen die Substitutionsregeln festgelegt werden.

Die bisher bekannten Verbindungen des Quecksilbers lassen sich nach Dimroth[4]) durch ihr Verhalten gegen Natronlauge und Schwefelammonium in mehrere Klassen einteilen. Mit Natronlauge liefern nur die Quecksilbersalze Quecksilberoxyd, alle anderen Verbindungen nicht. Diese anderen werden charakterisiert als solche, die mit Schwefelammonium unter Abscheidung von Quecksilbersulfid reagieren und solche, die in der Kälte kein Quecksilbersulfid abscheiden. Die ersten sind komplexe Verbindungen[5]) (Quecksilberjodidjodkali) und Quecksilberstickstoffverbindungen. Zu den mit Schwefelammonium nicht reagierenden Verbindungen rechnet er solche, bei denen das Quecksilber mit einer oder beiden Valenzen

---

[1]) B. 35. 2032.

[2]) B. 31. 2624.

[3]) Nr. 143 726. C. 1903 II. 474.

[4]) Ph. Z. 1901. 352.

[5]) Der Ausdruck „komplexe Verbindungen" soll hier nur in der allgemein üblichen Weise verstanden werden. Die Anwendung, die Schöller und Schrauth von diesem Ausdruck machen, führt, wie auch Schulemann angedeutet hat, nur zu unliebsamen Verwechselungen.

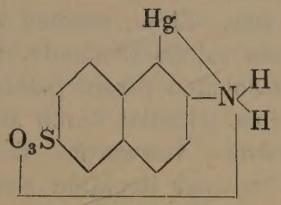
an Kohlenstoff gebunden ist. Nun läßt sich aber zeigen, daß diese Reaktion durchaus nicht eindeutig ist. Dimroth rechnet z. B. die Merkurisalizylsäure zu diesen mit Schwefelammonium nicht reagierenden Verbindungen. Das ist aber nur teilweise richtig, denn einmal tritt mit farblosem Schwefelammonium bei Sauerstoffabschluß nach 30 Minuten Schwärzung ein, andererseits kann man aber eine Abscheidung von Quecksilbersulfid sofort bewirken, wenn man eine Anschüttelung der Merkurisalizylsäure mit etwas Jodkalium und dann mit Schwefelammonium versetzt. Auch die Löslichkeit spielt eine große Rolle, da natürlich ein in Lösung befindlicher Körper reaktionsfähiger sein wird, als ein in Wasser nur suspendierter, schwer löslicher. Einer quantitativen Bestimmung der Zersetzlichkeit durch Schwefelammonium stehen aber mehrere Hindernisse im Wege. Einmal die Schwerlöslichkeit vieler Präparate. Ein Lösen in Kochsalz ist nicht angängig, da dieses viele Körper soweit verändert, daß sie auf Chlornatriumzusatz mit Schwefelammonium reagieren, während sie es vorher nicht taten. Ebensowenig kann eine Lösung in Natronlauge verwendet werden, da frisch gefälltes Quecksilbersulfid in dieser nicht unbeträchtlich löslich ist. Substanzen, die in Wasser löslich sind, scheiden aber oft das Quecksilbersulfid in kolloidaler Form aus, oder lassen gelbliche Schwefelverbindungen fallen, die sich erst allmählich unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzen.

Es kann also die Reaktion mit Schwefelammonium nur bedingt als Kennzeichen für organisch gebundenes Quecksilber angesehen werden, nämlich, wenn die Lösungen oder Anschüttelungen der Präparate in Wasser bei Abwesenheit aller Halogensalze nicht sofort mit Schwefelammonium reagieren. Präparaten aber, die unter diesen Bedingungen mit Schwefelammonium reagieren, kann nicht ohne weiteres das Vorhandensein einer Bindung C-Hg abgesprochen werden, vielmehr wird gezeigt werden, daß Verbindungen mit innerer komplexer oder chinoider Struktur eben infolge dieser Bindungen gegen Schwefelammonium wenig beständig sind.

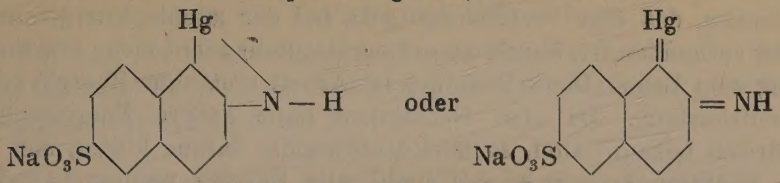
Eine chinoide Struktur ist für einige Quecksilberderivate des α-Naphtols und seiner Sulfosäuren anzunehmen. Während das β-Naphtol nur farblose Derivate liefert, sind die Derivate des α-Naphtols nur in saurer Flüssigkeit farblos. Beim Auswaschen mit Wasser werden sie intensiv gelb. β-Naphtolquecksilberazetat ist ein recht beständiger Körper, sobald man aber ein ganz analog bereitetes Präparat des α-Naphtols, dem man die Formel $C_{10}H_6OHHgOOCCH_3$ zuschreiben möchte, mit Wasser wäscht, wird die Essigsäure quantitativ entfernt. Der Körper wird gelb, löst sich aber in Essigsäure und Natronlauge farblos auf. Mit Schwefelammonium

reagiert eine Anschüttelung zunächst nicht, jedoch tritt nach kurzer Zeit plötzlich durch die ganze Flüssigkeit intensive Schwärzung ein. Als weiteren Beweis für eine chinoide Struktur möchte ich anführen, daß die Quecksilberderivate des α-Naphtols und der Sulfosäureu in essigsaurer oder alkalischer Lösung besonders beim Kochen leicht Merkuroazetat bezüglich -oxyd abscheiden unter Auftreten von anfangs grünen, später braunen und braunroten Farben, während die β-Naphtolderivate sich nicht so verhalten. Diese farbigen Produkte lassen sich durch Erwärmen mit Zinnchlorür entfärben. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt die Färbung wieder auf.

Für innere komplexe Bindungen bieten die Derivate der Naphtylaminsulfosäure ein Beispiel. Es wird später die Formel für einen solchen Körper abgeleitet werden, sie ist




Er reagiert mit Schwefelammonium. Durch Natronlauge entsteht aus diesem farblosen Körper ein gelber, dem die Formel




zuzuschreiben ist. Auch er reagiert mit Schwefelammonium und ist äußerst zersetzlich.

Daß die Einwirkung von Schwefelammonium auf Quecksilberderivate desselben organischen Radikals verschieden sein kann, zeigen auch die merkurierten Naphtalinderivate sehr deutlich. Das essigsaure merkuri-β-naphtolsulfosaure Natrium wird durch Schwefelammonium nicht verändert. Die wässrige Lösung wird nach Zugabe von etwas Chlornatrium kaum, nach längerem Stehen, besonders in schwach saurer Lösung stärker geschwärzt. Erhitzt man mit etwas Chlornatrium und setzt nach dem raschen Abkühlen Schwefelammonium zu, so ist die Reaktion sehr intensiv. Das gleiche ist der Fall, wenn man zu der kalten Lösung Jodkali und sofort Schwefelammonium zufügt. Bei der Naphtylaminsulfosäure reagiert das oxymerkurinaphtylaminsulfosaure Natrium nicht mit Schwefelammonium. Hierbei genügt schon die Zugabe einer geringen Menge Essigsäure, um die Reaktion mit Schwefelammonium positiv ausfallen zu lassen. Ebenso wirken Halogensalze.

Zum Verständnis dieser Vorgänge muß die Lehre von der Teilbarkeit der „Valenz“ herangezogen werden. In folgendem soll die Schreibweise von K. Gebhard benützt werden. Doch erscheint es angebracht, erst einige Festsetzungen allgemeiner Natur zu treffen, da die von den einzelnen Autoren gebrauchten Ausdrücke und Bezeichnungen sich nicht immer decken.

Affinität ist die einem Atome innewohnende Kraft, die es zu Reaktionen befähigt. Die Anschauungen über die Art, wie sich diese Kraft äußert, haben sich im Laufe der Zeiten sehr geändert. Früher war die Ansicht verbreitet, daß es sich von vornherein um eine gradlinig nach einem oder einigen wenigen Punkten gerichtete Kraft handele. Daraus ergab sich als notwendige Folge, daß solch ein „Kraftstrahl“ nicht nur in seiner Richtung, sondern auch in seiner Größe konstant war. Einen solchen Kraftstrahl nannte man Valenz und bezeichnete solche Elemente, deren Atome ihre Affinität stets durch einen solchen Strahl betätigten (Wasserstoff), als einwertig, solche, die ihre Affinität durch zwei, drei, vier Strahlen betätigten, als zwei-, drei-, vierwertig. Diese ältere Anschauung verlangte daher auch bei der Reaktion zweier einwertiger Atome A und B einen restlosen Energieausgleich zwischen ihnen, da ja eine Teilung eines Kraftstrahles unzulässig war, ohne dabei zu bedenken, daß eine Verbindung (AB), bei der latente Energie nicht mehr vorhanden ist, ohne äußere Energiezufuhr nicht mehr reaktionsfähig sein kann. Denn Reaktion ist Arbeit und ohne Energie keine Arbeitsleistung. Da aber Reaktionen ohne äußere Energiezufuhr zahlreich bekannt sind, so mußte notwendig daraus folgen, daß bei der Reaktion A + B = AB nicht alle Energie verbraucht wird, daß vielmehr „freie Affinitätsreste“ verbleiben, die ein weiteres Reagieren ermöglichen. Damit ist der Anschluß an die Lehre von der Teilbarkeit der „Valenz“ gegeben, die auf Grund der Untersuchungen von A. Werner und Thiele geschaffen wurde. Dann ist aber auch kein Grund mehr vorhanden, der Affinität von vornherein eine Richtung zu erteilen. Vielmehr kann man der Vorstellung Werners und J. Gadamers[1]) folgend, von dem kugelförmig gedachten Atom eine Ausstrahlung der Energie in beliebig vielen Strahlen gleichmäßig nach allen Seiten des Raumes annehmen. Werden nun bei einer Reaktion alle diese Strahlen nach einem Punkte hingelenkt, so können wir das Atom mit Tschitschibabin[2]) als „einbindig“, werden sie nach 2, 3 oder 4 Punkten gelenkt, als „zwei-, drei- oder vierbindig“ bezeichnen. Legen wir dann die

[1]) Jour. prakt. Chem. 87, 1913.
[2]) C. 1912, II, 1720.

„Bindigkeit" des Wasserstoffs als Einheit zugrunde, so ist ein dem Wasserstoff gegenüber vierbindiges Element als vierwertig zu bezeichnen. Somit ist die Valenz keine Kraftgröße mehr, sondern eine unbenannte Verhältniszahl. Lassen wir nun ein einwertiges Element A nacheinander mit drei anderen einwertigen Elementen B, C, D reagieren, so wird zwar A stets das gleiche Affinitätsquantum zur Reaktion verfügbar haben, wird aber von den drei verschiedenen Elementen verschieden in Anspruch genommen werden können, so daß die Verbindungen (AB), (AC) und (AD) verschiedene Quantitäten freier Affinitätsreste zur Verfügung haben werden, wodurch ihre verschiedene Reaktionsfähigkeit erklärt ist.

Wenn wir in dem binären System AB von dem Grenzfalle absehen, daß beide Atome die gleiche Affinität besessen und ausgeglichen haben, so bleiben zwei Möglichkeiten zu erörtern: Es kann A mehr Affinität besitzen wie B und umgekehrt. Jedenfalls ist eine Differenz zwischen Affinitätsvermögen und Anspruch beider Atome vorhanden. Es müssen also an einem von ihnen freie Affinitätsreste auftreten, die um so zahlreicher sein werden, je größer obige Differenz ist. Sobald eine Bindungsmöglichkeit für diese freien Affinitätsreste vorhanden ist, durch Hinzutreten eines Atomes oder Atomkomplexes C, wird eine neue Reaktion vor sich gehen, die zu einer komplexartigen Anlagerung von C an AB, aber auch zu einer Aufspaltung der Bindung A-B führen kann.

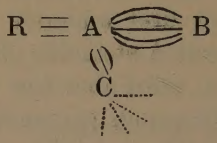
Um nun zu untersuchen, inwieweit das Vorhandensein freier Affinitätsreste die Bindung A-B bezüglich ihrer Festigkeit beeinflußt, betrachten wir ein ternäres System

$$R \equiv A - B,$$

bei dem R zunächst als konstante Größe angenommen wird. Es seien in A freie Affinitätsreste vorhanden, da die Affinität von B kleiner ist als die in A noch verfügbare. Je größer ihr Betrag ist, um so reaktionsfähiger ist die Bindung zwischen A und B. Wir veranschaulichen das durch das Bild

Ist die Affinitätsdifferenz zwischen A und B gering, so wird sie durch eine grade oder wenige schwach gekrümmte Linien ausgedrückt, da B die von A ausgesandten Affinitätslinien alle auf sich zu konzentrieren vermag. Mit steigender Affinitätsdifferenz wird der Zusammenhalt der einzelnen Affinitätslinien, von denen A viel mehr aussendet als B aufnehmen kann, immer loser, da B sie nun nicht mehr alle auf sich zu konzentrieren vermag. Dadurch entsteht das oben gezeichnete Bild.

Tritt nun zu dem System (RAB) mit viel freien Affinitätsresten in A ein Atom C hinzu, so wird dieses einen Teil der von A ausgehenden Affinitätslinien auf sich ablenken. Es wird zunächst ein Additionsprodukt entstehen.




Da nun aber durch diese Additionsreaktion nur ein kleiner Teil der Affinität von C beansprucht wird, so müssen in C zahlreiche freie Affinitätsreste auftreten. C wird das Bestreben haben, die von A nach B gerichtete Affinität auf sich zu ziehen, und es wird B ganz verdrängen, wenn die Bindung A-C einen besseren Energieausgleich darstellt wie die Bindung A-B.

Diese Ableitung ist zunächst auf das Naphtalin anzuwenden. Das System RAB ist dann

$$R \equiv C - H$$

zu schreiben.

Läßt man auf $R \equiv C - H$ nun $HgX_2$ einwirken, so wird C seine freien Affinitätsreste auf $HgX_2$ richten. Da auch zwischen Hg und den beiden X eine Affinitätsdifferenz herrschen wird, so wird ein Ausgleich erstrebt werden, der seinen Ausdruck durch die Reaktionsgleichung findet:

$$\text{(I)}\quad R \equiv C - H + HgX_2 = R \equiv C - HgX + HX.$$

Der Wasserstoff wird um so leichter substituierbar sein, je größer die Zahl der freien Affinitätsreste in C ist. Es wird später gezeigt werden, daß die α-Stellungen in dieser Hinsicht vor den β-Stellungen bevorzugt sind. Die leichtere Substituierbarkeit in α-Stellung ist auch experimentell mehrfach erwiesen. [Brom und Salpetersäure erzeugen α-Brom- und α-Nitro-Naphtalin. Bei niedriger Temperatur substituiert auch Schwefelsäure hauptsächlich in α-Stellung. In der Hitze bildet sich ausschließlich β-Sulfosäure. Auch das α-Bromderivat geht in der Hitze in das beständigere β-Derivat über.]

Ferner ist die obige Ableitung auf ein System

$$R - Hg - X$$

anzuwenden, wobei R den einwertigen Rest des Naphtalins oder eines Naphtalinradikals bedeutet. Besitzt das Quecksilber gegenüber X freie Affinitätsreste, so wird unter gegebenen Umständen X durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzbar sein. Dieser Fall ist jedoch für die Erkenntnis der Umstände, die die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kern bedingen, zunächst ohne besondere Bedeutung.

Es ist nunmehr der Fall zu untersuchen, daß in dem ternären System

$$R \equiv A - B$$

B freie Affinitätsreste besitzt.

Es läßt sich nun zwischen A und B ein Ausgleich schaffen, indem A seine Bindung an R lockert und somit in der Lage ist, die in B freien Affinitätsreste ganz oder teilweise abzusättigen. Wir erhalten dann das Bild

Je größer die Zahl der freien Affinitätsreste in B ist, um so loser wird die Bindung R—A werden. Natürlich müssen nun in R freie Affinitätsreste auftreten. Gegebenenfalls wird daher eine Reaktion in der Weise vor sich gehen können, daß eine Spaltung zwischen R und A auftritt und sowohl an R wie auch an A je ein Atom antritt, so daß zwei neue Verbindungen entstehen.

Auf das System $R \equiv C - H$ kann diese Ableitung nicht angewendet werden, wohl aber auf das System

$$R - Hg - X.$$

Besitzt X freie Affinitätsreste, so wird es eine Lockerung des Quecksilbers am Kern bedingen. Je größer diese Lockerung werden wird, umso mehr wird das Bestreben vorhanden sein, den vor der Substitution herrschenden Zustand wieder herzustellen, d. h. die obige Gleichung (I) wird unter geeigneten Bedingungen von rechts nach links verlaufen können.

(II) $$R \equiv C - Hg - X + HX = R \equiv C - H + HgX_2.$$

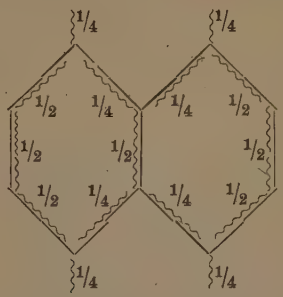
Bis jetzt war angenommen worden, daß R stets der gleiche Körper ist. Es bleibt nun noch festzustellen, wie die Verhältnisse für ein System (RHgX) liegen, bei dem (HgX) stets gleich bleibt, während R variabel ist. In diesem Falle hat das Quecksilber stets den gleichen Affinitätsbetrag verfügbar. Dieser kann gleich (theoretischer Grenzfall), größer oder kleiner wie der Affinitätsanspruch von R sein. Ob er nun aber größer oder kleiner ist, jedenfalls wird das Quecksilber um so fester an R sitzen, je geringer die Differenz zwischen Affinitätsanspruch und Vermögen des Quecksilbers ist.

Es soll daher in folgendem untersucht werden, wie groß das Affinitätsvermögen der einzelnen Naphtalinderivate ist.

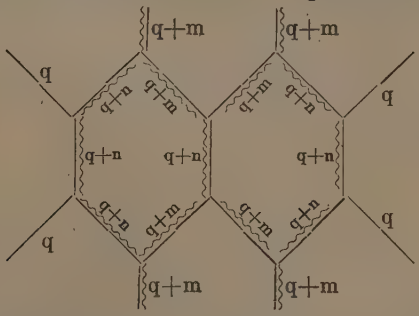
**Ableitung der Reaktionsfähigkeit der Naphtalinderivate.**

a. Der Einfluß der Amido- und der Hydroxyl-Gruppe.

Für das Naphtalin hat Gebhard folgende Formel abgeleitet:




Er gibt selbst an, daß die Zahlen $^1/_2$ und $^1/_4$ nur willkürlich gewählt sind, um die Bruchteile einer „Valenz" zu bezeichnen. Diese Schreibweise hat jedoch den Nachteil, daß später an anderen Stellen „$^1/_4$ Valenzen" auftreten, die mit den obigen nicht gleichbedeutend sind. Es soll daher eine Buchstabenbezeichnung eingeführt werden. Die Gesamtaffinität des Kohlenstoffs habe die Größe 4 q; m und n seien Bruchteile dieser Größe und zwar gelte die Festsetzung, daß der maximale Wert von $2n = q$ und der minimale von $4m = q$ sei. Dann erhält die Naphtalinformel folgendes Bild



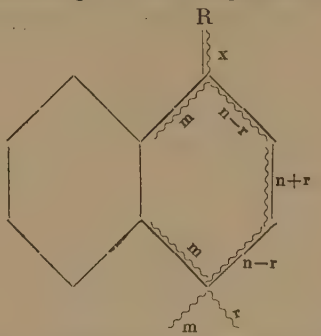

Bei ferneren Formeln wird q weggelassen werden, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Es treten also an den α-C-Atomen freie Affinitätsreste auf, wodurch deren größere Reaktionsfähigkeit erwiesen ist[1]). Um nun die Gesetzmäßigkeiten des einfach substituierten Naphtalins bei der Merkurierung festzustellen, muß erwähnt werden, daß nach Gebhard ein Substituent der zur Bindung mehr wie q-Affinitätsteile verlangt, eine Streuung freier Affinitätsreste in p-Stellung oder, wenn diese besetzt ist, in o-Stellung bewirkt. Ein Substituent, der weniger

[1]) Das von Dimroth beschriebene Naphtalinquecksilberderivat ist ein α-Derivat.

wie q-Affinitätsteile zur Bindung verlangt, streut nach m-Stellung. Zu den ersten gehören die Hydroxyl- und die Amidogruppe. Zu den letzten die Sulfosäuregruppe.

Substituiert man nun im Naphtalin eine Hydroxyl- oder Amidogruppe in α-Stellung, so ergibt sich folgendes Bild[1])




R beansprucht q + x Affinitätsteile. x kann nun größer, gleich oder kleiner als m sein. Jedenfalls bestehe die Gleichung

$$x = m + r.$$

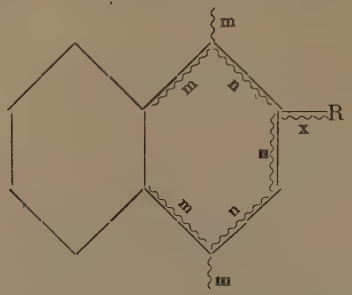
Der Eintritt von R in α-Stellung muß dann in p-Stellung ein Auftreten von r freien Affinitätsresten bewirken. $C_4$ muß daher für den Eintritt von Hg vor $C_2$ und $C_3$ begünstigt sein, da dort allein freie Affinitätsreste vorhanden sind. Tritt nun das Quecksilber in $C_4$ ein, so ist damit die p-Stellung zu $C_1$ besetzt, und es können die freien Affinitätsreste nicht in p-Stellung zu R, sondern in o-Stellung auftreten. Dadurch wird aber $C_2$ zur Substitution für Hg geeignet. Eine weitere Substitution ist nicht zu erwarten, da nunmehr keine Stellen mit freien Affinitätsresten vorhanden sind, an denen Substitution erfolgen könnte.

Das Experiment lehrt nun, daß sowohl vom α-Naphtol wie auch vom α-Naphtylamin sich Diquecksilberderivate ableiten. Vom α-Naphtol ist auch ein Monoquecksilberderivat erhalten worden. Die Präparate sind gegen Schwefelammonium beständig, vor allem das Naphtylaminderivat. Auch die Stellungen können als bewiesen betrachtet werden. Die α-Naphtylamin-4-sulfosäure liefert nur ein Monoquecksilberderivat, das beim Kuppeln mit Diazolösung das Quecksilber abspaltet, da es nach der Kuppelung mit Schwefelammonium nachweisbar ist. Da für die Kuppelung eines Amins in saurer Lösung die 2-Stellung als Angriffspunkt in Betracht kommt,

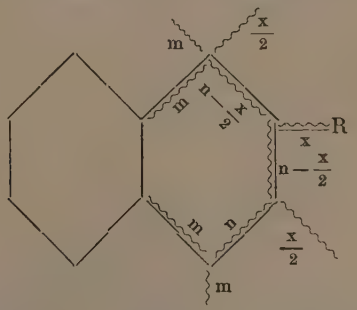
[1]) Es wird in folgendem nur ein Kern berücksicht werden. Zweifellos wird die Substitution auch den andern Kern beeinflussen. Wäre aber dieser Einfluß von Bedeutung, so müßte der zweite Kern der Substitution leichter zugänglich sein. In Wirklichkeit wird aber meist nur eine Substitution in einem Kern beobachtet.

so muß das Quecksilber dort gestanden haben. Für die 4-Stellung des zweiten Quecksilbers spricht, daß die 1—4 Naphtylaminsulfosäure nur ein Monoquecksilberderivat liefert, die 1—5 Naphtylaminsulfosäure aber ein Diquecksilberderivat.

Stellen wir die gleichen Betrachtungen wie oben für β substituiertes Naphtalin an, so ergibt sich die Formel




x sei wieder = m + r. Da zu $C_2$ in p-Stellung sich ein zentrales C-Atom befindet, kann die Streuung der freien Affinitätsreste, die durch R bedingt ist, nur nach der o-Stellung erfolgen. o-ständig zu $C_2$ sind $C_1$ und $C_3$. Man könnte im Zweifel sein, nach welcher von beiden Stellungen die Streuung stattfindet. Da aber keine von beiden besondere Merkmale aufweist, die sie als geeigneter erscheinen lassen könnten, so darf wohl eine gleichmäßige Verteilung angenommen werden, so daß ein Bild entsteht




Für die Substitution wird zunächst $C_1$ besonders bevorzugt sein, da dort die stärkste Streuung stattfindet. Die freien Affinitätsreste in $C_3$ und $C_4$ werden wahrscheinlich einen gegenseitigen Ausgleich anstreben. Während bei den α-Derivaten nur m + r freie Affinitätsreste vorhanden waren, sind hier 2 m + x = 3 m + r freie Affinitätsreste vorhanden. Da also im β-Derivat mehr freie Affinitätsreste in verschiedenen Stellungen, beim α-Derivat weniger in einer Stellung vorhanden sind, so werden β-Derivate weniger zur eindeutigen Festlegung des Quecksilbers an einer Stelle neigen, wo

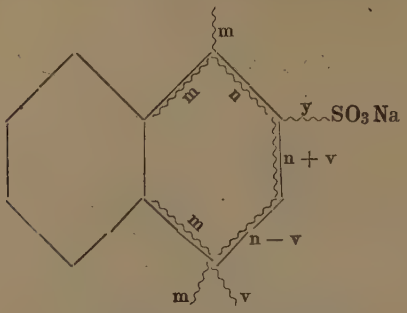
dies aber stattfindet, wird die Haftfestigkeit keine große sein. Besonders deutlich zeigt sich das beim Naphtylamin. Das α-Naphtylamin liefert ein sehr beständiges Diquecksilberderivat, das β-Naphylamin aber nur ein Monoquecksilberderivat, das noch dazu mit Schwefelammonium sofort unter Schwärzung reagiert.

### b. Der Einfluß der Sulfosäuregruppe.

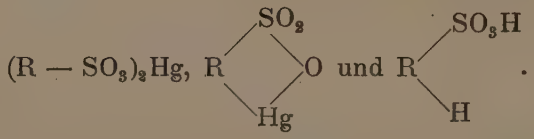
Es ist nun der Einfluß der Sulfosäuregruppe auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers zu untersuchen. Hierbei sind nun zunächst die Naphtalinsulfosäuren zu betrachten, die in ihrem Verhalten von den Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren abweichen. Während bei diesen die Einführung des Quecksilbers in den Kern keine Schwierigkeiten bereitet, entsteht bei der Vereinigung von Lösungen von Quecksilberazetat und naphtalinsulfosaurem Natrium nur Quecksilbersalz. Es gelingt zwar, aus der Lösung des Quecksilbersalzes, das in Essigsäure sehr leicht löslich ist, durch Eindampfen bei Gegenwart eines möglichst geringen Überschusses Essigsäure ein farbloses Derivat zu erhalten, das unter gewissen Bedingungen die Eigenschaften eines organischen Quecksilberderivates, unter anderen aber die Eigenschaften eines Quecksilbersalzes zeigt. Sowohl die α-, wie auch die β-Naphtalinsulfosäure verhalten sich dabei ganz gleich.

Vereinigt man die Lösungen von Quecksilberazetat und naphtalinsulfosaurem Natrium miteinander, so fällt ein weißer, sehr schwerer Körper zu Boden, der in Essigsäure leicht löslich ist und mit Natronlauge Quecksilberoxyd gibt. Die essigsaure Lösung wurde nun mit Natronlauge annähernd neutralisiert, so daß nur noch schwach saure Reaktion bestand und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es kristallisierte ein farbloser Körper beim Erkalten aus. In kalter verdünnter Lösung reagierte dieser Körper nur schwach aber deutlich mit Schwefelammonium. Natronlauge schied kein Quecksilberoxyd ab. In kalter konzentrierter Lösung trat mit Natronlauge eine nicht bedeutende Schwärzung ein, während die Hauptmenge des Körpers farblos in Lösung blieb. Schwefelammonium rief in der konzentrierten Lösung sofort eine intensive Schwärzung hervor. Die heiße konzentrierte Lösung schließlich ließ gelbes Quecksilberoxyd fallen. Aus diesem Verhalten könnte zunächst auf ein Quecksilbersalz geschlossen werden, da bei Gegenwart organischer Verbindungen Natronlauge in kalten Lösungen nicht immer Quecksilberoxyd abscheidet, selbst wenn dies zu erwarten ist. Da aber das Filtrat des aus heißer konzentrierter Lösung durch überschüssige Natronlauge abgeschiedenen Quecksilberoxyds noch reichliche Mengen Quecksilber in alkalischer Lösung enthielt, so mußte doch das Vorhandensein von organisch gebundenem Quecksilber angenommen

werden. Dieses Verhalten ist nur so zu erklären, daß ein Schwanken zwischen der Salzform und der organisch gebundenen Form stattfindet. Die Betrachtung der Formeln lehrt auch, daß dieses Verhalten zu erwarten ist. Die β-Naphtalinsulfosäure hat die Formel

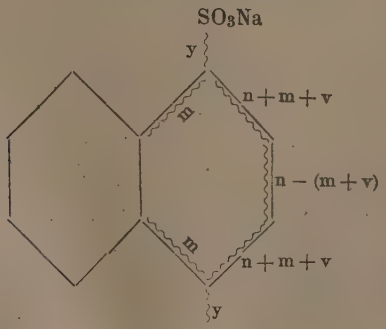



y ist kleiner wie q. Es bestehe die Gleichung $q - y = v$. Für die Substitution kommen in Betracht $C_4$ und $C_1$. Außerdem findet, wie das Experiment lehrt, Salzbildung statt. Es wird also eine eindeutige Festlegung des Quecksilbers nicht ohne weiteres stattfinden können. Vielmehr wird ein Gleichgewichtszustand zu erwarten sein zwischen den Körpern




Nach der formalen Valenzlehre müßten ja diese Körper nebeneinander existieren. Unter Zugrundelegung der Lehre von der Teilbarkeit der „Valenz“ kann aber ein Körper alle Eigenschaften haben, die diesen Bedingungen entsprechen. Es wird daher nicht möglich sein, durch Umkristallisieren oder durch Entfernung des Quecksilbersalzes mit Natronlauge ein rein organisches Quecksilberderivat dieser Säure zu erhalten.

Die Formel für die α-Naphtalinsulfosäure ist



$C_1$ und $C_2$, sowie $C_3$ und $C_4$ sind also mit je $q + (n + m + v)$ Affinitätsteile aneinander gebunden. Drückt man n, m und v durch q aus, so ergibt sich $q + \frac{q}{2} + \frac{q}{4} + (q - y)$, d. h. ein Betrag, der sich einem maximalen Werte von $2q$ nähert.

Man kann daher die Bindungen $C_1 — C_2$ und $C_3 — C_4$ als konjugierte Doppelbindungen auffassen und daraus den Schluß ziehen, daß zunächst $C_1$ und $C_4$, in zweiter Reihe $C_2$ und $C_3$ einer Reaktion leicht zugänglich sind. Daß die Sulfosäuregruppe in α-Stellung leicht reaktionsfähig ist, ist bekannt. Es ergibt sich daraus wiederum, daß eine eindeutige Festlegung des Quecksilbers bei der Merkurierung der α-Naphtalinsulfosäure erschwert ist.

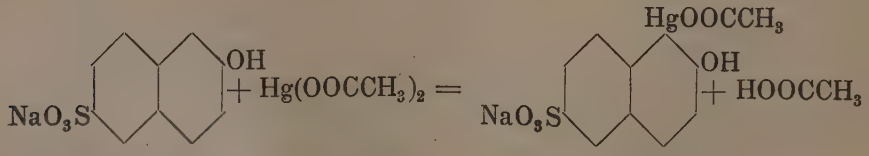
Wir sehen also, daß die Einführung der Sulfosäuregruppe für die Merkurierung nicht günstig sein kann, wie es ähnlich auch bei der Carboxylgruppe der Fall ist. Von der Benzoesäure ist bekannt, daß sie direkt nicht merkurierbar ist und das gleiche ist von Schulemann für die Naphtoesäure nachgewiesen worden. Bei beiden findet bei einfacher Vereinigung der Lösungen mit einer Lösung von Quecksilberazetat keine Merkurierung, sondern nur eine Salzbildung statt. Wollte man aber daraus folgern, daß die Naphtole und Naphtylamine durch Einführung der Sulfosäuregruppe in ihrer Merkurierbarkeit bedeutend herabgemindert würden, so wäre dies ein Trugschluß. Es ist ja auch die Salizylsäure leichter merkurierbar wie die Benzoesäure, die Oxynaphtoesäure (Schulemann) leichter wie die Naphtoesäure. Allerdings kann gezeigt werden, daß die Quecksilberderivate der substituierten Sulfosäuren gegen gewisse Reagentien weniger beständig sind, wie die der Naphtole bezw. Naphtylamine. Das ist aber verständlich, da ja der Eintritt eines jeden neuen Substituenten in den Kern, gleichviel wo er steht, ein vermehrtes Auftreten freier Affinitätsreste im Molekül bewirken wird, wodurch eine Lockerung des Quecksilbers bedingt ist. Die Schwefelammoniumreaktion ist aus den oben erwähnten Gründen quantitativ nicht zu verfolgen. Dies ist aber möglich bei dem Verhalten der Präparate gegen Halogensalze. Auf das Wesen dieser Reaktion wird erst später einzugehen sein. Hier soll nur das vorweg genommen werden, daß die Halogensalze aus organischen Quecksilberderivaten unter Bildung von freiem Alkali Quecksilber abspalten, und daß die Intensität dieser Reaktion abhängig ist von der Art des Halogensalzes und von der Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kern. Das freigewordene Alkali kann als Maß für die Haftfestigkeit des Quecksilbers unter geeigneten Versuchsbedingungen angesehen werden. Aus der folgenden Tabelle ist der Einfluß ersichtlich, den die Sulfosäurepruppe in dieser Hinsicht auszuüben vermag.

Zur Reaktion wurde je $^1/_{1000}$ g Mol. des betreffenden Präparates in 25 ccm Wasser aufgelöst oder aufgeschwemmt und dann je $^1/_{100}$ g Mol. Kochsalz, Kaliumbromid oder Jodkalium hinzugefügt. Nach 5 Minuten wurde das freigewordene Alkali mit n/10 Salzsäure titriert. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Präparate, bei denen keine Sulfosäuregruppen vorhanden sind, besonders gegen Kochsalz und Bromkalium viel beständiger sind als die Sulfosäuregruppen enthaltenden Präparate.

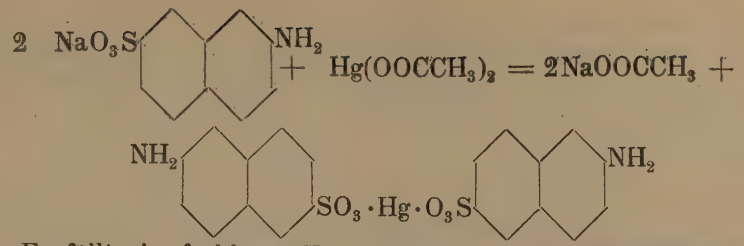
| | NaCl | KBr | KJ | ccm n/10 KOH. |
|---|---|---|---|---|
| α-Naphtolmonoquecksilberazetat . . . . . | — | 1,6 | 3,4 | |
| α-Naphtoldiquecksilberazetat . . . . . | — | 2,1 | 7,4 | |
| β-Naphtolmonoquecksilberazetat . . . . . | — | 1,9 | 9,6 | |
| Essigsaures merkuri-β-naphtolmonosulfosaures Natrium . . . . . | — | 5,2 | 9,7 | |
| α-Naphtylamindiquecksilberazetat . . . . . | — | — | 1,0 | |
| β-Naphtylaminmonoquecksilberazetat . . . . . | — | 0,2 | 2,4 | |
| 1—5 Naphtylaminsulfosäurediquecksilberazetat | 3,1 | 7,1 | 10,8 | |

### c. Einfluß der Sulfosäuregruppe in Verbindung mit der Amidogruppe.

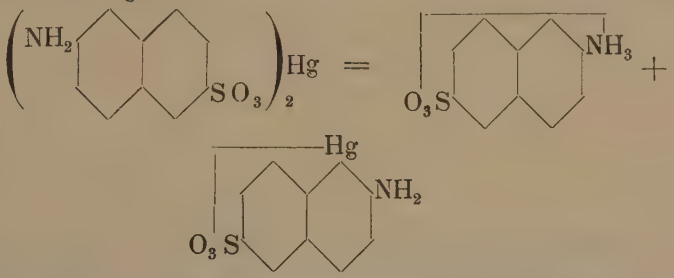
Bei der Merkurierung der Naphtolsulfosäuren und der Naphtylaminsulfosäuren zeigt sich zwischen beiden ein wesentlicher Unterschied, der nur auf einen Einfluß der Sulfosäuregruppe in Verbindung mit der Amidogruppe zurückzuführen ist. Vereinigt man Lösungen von Quecksilberazetat und naphtolsulfosaurem Natrium, so erhält man nach folgender Reaktionsgleichung essigsaures merkurinaphtolsulfosaures Natrium.



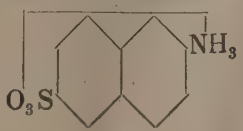

Vereinigt man aber Lösungen von Quecksilberazetat und naphtylaminsulfosaurem Natrium miteinander, so entsteht zunächst ein Quecksilbersalz. Die Reaktionsgleichung ist folgende



Es fällt ein farbloser Körper aus, der von Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelöst wird. Kocht man jedoch das Reaktionsgemisch einige Zeit, so tritt mit Natronlauge keine Abscheidung von Quecksilberoxyd mehr ein, vielmehr entsteht eine gelb gefärbte Lösung. Es muß also beim Kochen eine Umlagerung stattgefunden haben derart, daß das Quecksilber in organische Bindung eingetreten ist. Der Reaktionsverlauf wäre durch folgende Gleichung wiederzugeben:

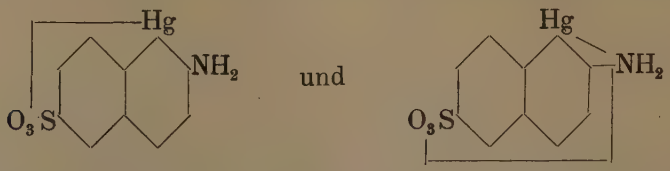
(A). 

Diese Reaktion wäre von der für die Naphtolsulfosäure angegebenen nicht wesentlich verschieden. Sie wäre nur in zwei Phasen verlaufen, während sie sich bei der Naphtalsulfosäure in einer Phase abgespielt hätte. Dann dürfte sich aber der aus der Naphtylaminsulfosäure erhaltene Körper, was seine Zusammensetzung und sein Verhalten gegen Schwefelammonium anbelangt, von dem Naphtolsulfosäurederivat nicht wesentlich unterscheiden. Der Körper reagiert jedoch intensiv mit Schwefelammonium und zeigt auch eine abweichende Zusammensetzung. Vor allen Dingen ist bemerkenswert, daß er absolut frei von Natrium ist, während aus der Naphtolsulfosäure selbst in ziemlich stark essigsaurer Lösung ein Natriumsalz entstanden ist. Der einzige Grund für dieses abweichende Verhalten kann in der Neigung gefunden werden, ein inneres Salz zu bilden. Bei der Naphtolsulfosäure kann eine innere Salzbildung nicht stattfinden. Hingegen bei der Naphtylaminsulfosäure, deren Formel in freiem Zustande

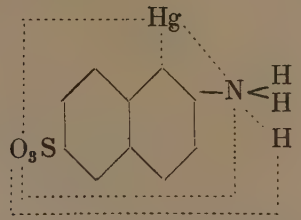


ist.

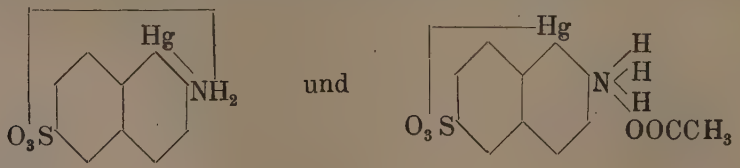
Man wird daher nicht ohne weiteres annehmen dürfen, daß die Reaktion nur gemäß Gleichung (A) verläuft. Vielmehr wird auch hier eine eindeutige Festlegung des Quecksilbers nicht stattfinden. Es müssen vielmehr als Grenzzustände zwei Körper möglich sein, nämlich




Es muß ausdrücklich betont werden, daß diese Formeln nur Grenzzustände bezeichnen sollen, denn sie sind nach den Regeln der formalen Valenzlehre konstruiert. Bei Zugrundelegung der Lehre von der Teilbarkeit der „Valenz" ist gegen eine folgende Formulierung




kein Einwand zu erheben. Diese Formel zeigt ein Oscillieren des Affinitätsausgleiches des Quecksilbers und steht mit dem Experiment in vollem Einklang. Der aus dem Quecksilbersalz durch Kochen erhaltene Körper gibt mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd, verhält sich also wie eine komplexe oder organische Quecksilberverbindung, wird aber von Schwefelammonium geschwärzt, wie das von einem Quecksilbersalz, einer Komplexverbindung oder einer sehr lockeren organischen Verbindung zu erwarten ist. Die Analyse ergibt Werte, die zwischen den errechneten Werten für



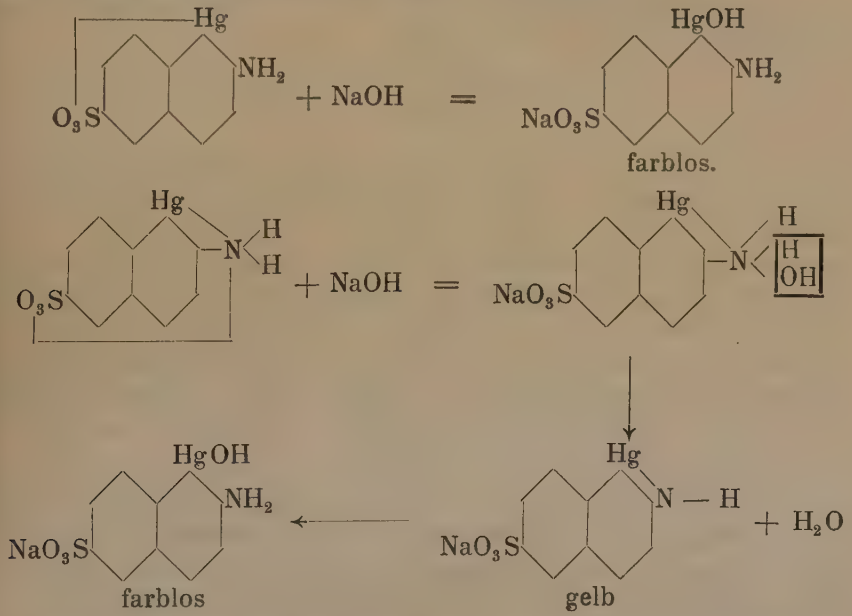

liegen[1]).

Auch das Verhalten gegen Natronlauge entspricht der Annahme, daß zwei derartige Körper möglich sind, denn es lassen sich durch Natronlaugezusatz zwei neue Körper erhalten, ein intensiv gelber, der sehr leicht zersetzlich ist, mit Schwefelammonium reagiert und in

---

[1]) Es wird hier eine Salzbildung der Amidogruppe mit Essigsäure angenommen, weil der Körper nachweisbar Essigsäure enthält. Diese Annahme steht zu der obigen Formel nicht im Widerspruch.

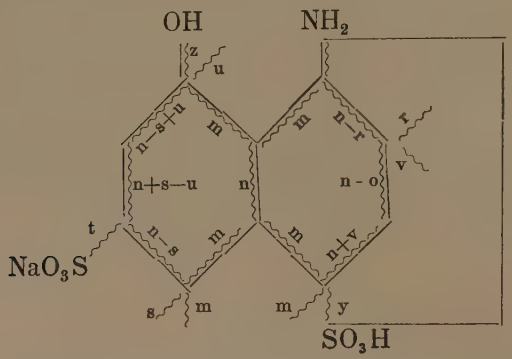
wässrig-alkalischer Lösung unter teilweiser Zersetzung in einen zweiten auch auf andere Weise erhältlichen Körper übergeht, der farblos und beständig ist und mit Schwefelammonium nicht reagiert. Setzt man zu dem heißen Gemisch, das oben durch Kochen des Quecksilbersalzes entstand, Natronlauge hinzu, so entsteht eine schwach gelbliche Lösung, die beim Erkalten zunächst intensiv gelb wird und dann einen gelben Körper ausscheidet. Wenig später beginnt aus der überstehenden Flüssigkeit der weiße Körper auszukristallisieren. Filtriert man vor der Abscheidung des weißen Körpers den gelben ab und löst ihn im schwach alkalischen Wasser, so scheidet sich bei einigem Stehen Quecksilberoxydul ab. Aus der Mutterlauge kann man dann den weißen Körper erhalten. Diese Vorgänge sind durch folgende Reaktionsgleichungen ausdrückbar.




Aus dem Vorstehenden läßt sich der kombinierte Einfluß der Sulfosäure und Amidogruppe ableiten. Die freie Sulfosäuregruppe neigt zur Salzbildung mit der Amidogruppe und mit dem Quecksilber, dieses selbst zur inneren Komplexbildung mit der Amidogruppe. Die Folge davon muß eine weitgehende Zersplitterung der Affinität des Quecksilbers sein, und seine eindeutige Festlegung im Kern muß dadurch erschwert, wenn nicht völlig verhindert werden. Durch Zugabe von Natronlauge geht die Sulfosäuregruppe in die $SO_3Na$-Gruppe über, die weder mit der Amidogruppe noch mit dem Quecksilber salzbildend reagieren kann. Die Ammoniumgruppe wird durch Natronlauge in die stark streuende Amidogruppe übergeführt,

so daß durch die Einwirkung der Natronlauge eine festere Bindung des Quecksilbers ermöglicht wird.

Daß eine Häufung der oben angeführten Bedingungen zu einer vollständigen Verhinderung der eindeutigen Festlegung des Quecksilbers führen kann, sei an der Formel der K-Säure gezeigt, über deren Merkurierung Schulemann berichtet.




$x = m + r$
$z = m + s$
$q - y = v$
$q - t = u$

Aus der Formel ist zunächst eine große Streuung freier Affinitätsreste ersichtlich. Wenn auch die Wirkung der $SO_3Na$-Gruppe teilweise die der OH-Gruppe aufhebt [(n − s + u) und (n + s − u)]. Das Quecksilber kann eintreten in $C_2$, $C_5$, vielleicht auch $C_7$, da ein Teil der von der Hydroxylgruppe bedingten freien Affinitätsreste auch dort auftreten könnte, es könnte ferner mit den Sulfosäuregruppen Salz bilden, mit der Amidogruppe inneres Komplexsalz, und schließlich wäre auch eine chinoide Struktur möglich, da die Hydroxylgruppe in α-Stellung sich befindet und sowohl die p-Stellung wie die o-Stellung zu ihr frei sind.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Quecksilberderivat der β-Naphtylaminsulfosäure bei dem Versuche ein zweites Atom Quecksilber in den Kern einzuführen. Eine derartige Substitution gelingt nicht. Jedoch entstehen bei der Einwirkung fast beliebiger Mengen Quecksilberazetat Lösungen, aus denen Natronlauge kein Quecksilberoxyd abscheidet. Man erhält vielmehr mit Natronlauge eine tief rote Lösung, aus der Kohlensäure einen roten, äußerst zersetzlichen Körper ausfällt, der nach kurzer Zeit eine mißfarbige schwarzgelbe Masse bildet, die nicht mehr löslich ist. Stellt man den gleichen Versuch mit essigsaurem merkuri-β-naphtolsulfosaurem Natrium an, so fällt auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung Quecksilberoxyd aus, und es entsteht eine alkalische Lösung des ursprünglichen Quecksilberderivates. Es muß also bei dem Quecksilberderivat der Naphtylaminsulfosäure eine Komplexbildung mit dem Quecksilberüberschuß stattgefunden haben.

### Der Einfluß der methylierten Amidogruppe.

Es soll hier nur kurz angedeutet werden, wie der Einfluß der methylierten Amidogruppe gedeutet werden kann. Während in die 2,6 Naphtylaminsulfosäure Quecksilber eingeführt werden kann, tritt beim Behandeln der Mono- oder Dimethylverbindung mit Quecksilberazetat Oxydation ein, wobei das Quecksilbersalz reduziert wird.

Ein solches Verhalten wäre erklärlich, wenn die methylierte Amidogruppe viel reaktionsfähiger wäre wie die Amidogruppe, d. h. wenn sie mehr freie Affinitätsreste besäße, wie diese. Das könnte nur dann der Fall sein, wenn der Affinitätsanspruch der Methylgruppe an N geringer wäre, wie der eines Wasserstoffatoms.

Für diese Annahme spricht einmal, daß Methylamin eine stärkere Base ist als Ammoniak; d. h. $N\begin{matrix}H\\H\\CH_3\end{matrix}$ ist ungesättigter wie $NH_3$ und neigt deshalb in höherem Maße zur Bildung von

$$\left[\begin{matrix}&H&\\&|&\\CH_3-&N&-H\\&|&\\&H&\end{matrix}\right]OH$$

Als zweiter Beweis ist die Tatsache anzuführen, daß die Einführung von Methylgruppen in die Amidogruppe ihre auxochromen Eigenschaften erhöht[1]).

Im übrigen konnte ich mich auch überzeugen, daß die von Pesci und Dimroth dargestellten Verbindungen des Dimethylanilins weit zersetzlicher sind als die des Anilins.

### Der Einfluß des elektronegativen Restes am Quecksilber auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers.

Den Einfluß des elektronegativen Restes am Quecksilber auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kern hat Schulemann untersucht. Es soll hier nur soweit darauf eingegangen werden, als erforderlich ist, um das Verhalten der Halogensalze gegenüber den Quecksilberderivaten zu erklären. Es muß zu diesem Zweck auf das bereits oben beschriebene ternäre System

$$R - Hg - X$$

zurückgegriffen werden. Wenn am Quecksilber freie Affinitätsreste vorhanden sind, so wird ein Ersatz von X durch ein anderes Radikal Y

---

[1]) H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, Leipzig 1911, S. 85. H. Kaufmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 485.

möglich sein, wenn dieses dem Affinitätsanspruch des Quecksilbers besser genügen kann wie X. Dabei muß nun zunächst eine Festigung der Bindung Hg — X eintreten. Ist aber X ein Radikal, dessen Affinitätsvermögen größer ist, als der Anspruch des Quecksilbers, so wird, wie schon oben ausgeführt wurde, dadurch eine Lockerung der Bindung R — Hg bewirkt werden. Solche Radikale, deren Affinitätsvermögen groß ist, sind nun die, deren Quecksilbersalze wenig dissoziiert sind, und die zur Komplexbildung neigen. Dazu gehören auch die Halogenwasserstoffsäuren. Daher werden die Verbindungen R — HgCl, R — HgBr und R — HgJ im Vergleich zu R — $HgOOCCH_3$ eine Lockerung der Bindung R — Hg aufweisen. Dadurch muß einerseits die Verbindung gegen Schwefelammonium unbeständiger werden, dann muß aber auch eine Aufspaltung der Bindung R — Hg unter geeigneten Umständen zu erwarten sein. Für die Synthese der Quecksilberderivate hatten wir die Gleichung aufgestellt

$$R — H + HgX_2 = R — HgX + HX.$$

Diese Gleichung muß also unter gewissen Bedingungen reversibel sein. Sie wird von links nach rechts quantitativ verlaufen, wenn $HgX_2$ stark dissoziiert ist. Von rechts nach links aber, wenn $HgX_2$ wenig, HX hingegen stark dissoziiert ist. Die Halogensalze des Quecksilbers sind nun wenig oder gar nicht dissoziiert, vor allem das Jodid, das fast völlig unlöslich ist.

Verwendet man zur Reaktion Halogenalkalisalze, so müßte zunächst folgende Gleichung sich abspielen:

(I) $R — HgOOCCH_3 + MeX = R — HgX + MeOOCCH_3$.

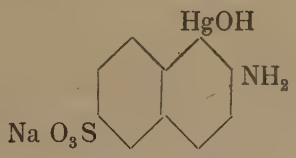
Wenn nun bei einer weiteren Einwirkung von Halogensalz Halogenquecksilber abgespalten wird, so müßte eine Verbindung R — Me entstehen, die natürlich mit Wasser unter Bildung von R — H und MeOH reagieren müßte. Es wäre also die Gleichung aufzustellen

(II) $R — HgX + MeX + H_2O = R — H + HgX_2 + MeOH$.

Das wäre eine vollständige Umkehrung der Substitutionsgleichung[1]). $HgX_2$ würde nun wieder auf R — H substituierend wirken können, da ja die bei der Substitution entstehende freie Säure, die für die Substitution infolge ihrer starken Dissoziation hinderlich sein könnte, durch das gebildete Alkali neutralisiert werden würde. Es wird daher, wenn nicht das Gleichgewicht in

[1]) Man kann auch (mit Schulemann) annehmen, daß mit 3 oder 4 Mol. MeX zunächst Komplexsalzbildung eintritt, und dann infolge sekundärer Dissoziation dieses Komplexsalzes auftretendes MeX mit weiteren Mengen Organo-Merkuriverbindung reagiert, sodaß bereits 2 Mol. MeX einen quantitativen Reaktionsverlauf bewirken können.

dem durch die Gleichung (II) angegebenen Systeme gestört wird, indem man ihm den einen Körper völlig entzieht, ein quantitativer Verlauf nicht möglich sein, vielmehr sich sehr bald ein Gleichgewichtszustand einstellen, wobei natürlich entsprechend weniger Alkali frei gemacht wird, als sich theoretisch berechnen würde. Das Alkali ist daher als Maß für die Intensität der Reaktion anzusehen. Das Experiment lehrt auch, daß Jodkali, wie es zu erwarten ist, selbst wenn es nur in berechneter Menge angewendet wird, eine fast quantitative Umsetzung bewirkt, während bei Chlornatrium oder Bromkalium dies nicht der Fall ist. Bei einer Reihe von Verbindungen bewirken die Halogensalze überhaupt keine oder nur eine sehr geringfügige Abspaltung von Quecksilber, sondern nur eine Lockerung, so daß zwar kein freies Alkali auftritt, jedoch das Quecksilber durch Schwefelammonium nachweisbar wird. Die graduelle Verschiedenheit der Intensität der Reaktion mit den verschiedenen Halogensalzen sei am Beispiele der Naphtylaminsulfosäure gezeigt. Je 1/1000 g Mol. ihres Quecksilberderivates von der Formel




wurde in 25 ccm Wasser gelöst und dann sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise solange zugesetzt, bis die Reaktion ganz schwach sauer war. Dann wurden je 2/1000 g Mol. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium zugesetzt und nach 5 Minuten mit n/10 Salzsäure das freigewordene Alkali titriert. Es wurden gefunden 2,98 ccm, 6,71 ccm, und 10,2 ccm n/10 KOH. Der für Bromkalium gefundene Wert liegt also genau in der Mitte zwischen den für Chlorkalium und Jodkalium gefundenen Werten.

Daß die Sulfosäuren allgemein leichter reaktionsfähig sind wie die entsprechenden Naphtole und Naphtylamine ist bereits oben bei Besprechung des Einflusses der Sulfosäuregruppe gezeigt worden. Die folgende Tabelle gibt ein Bild von der Einwirkung der Alkalisalze auf die Quecksilberderivate. Es wurde stets 1/1000 g Mol. des Quecksilberderivates in 25 ccm Wasser gelöst oder angeschwemmt und dann 1/100 g Mol. Halogensalz hinzugefügt. Bei den Präparaten, die am Quecksilber eine Hydroxylgruppe haben, wurde vorher sehr verdünnte Essigsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion hinzufügt. Das freigewordene Alkali wurde nach 5 Minuten mit n/10 Salzsäure titriert.

| | NaCl | KBr. | KJ | |
|---|---|---|---|---|
| α-Naphtolmonoquecksilberazetat | — | 1,6 | 3,4 | ccm n/10 KOH |
| α-Naphtoldiquecksilberazetat . . | — | 2,1 | 7,4 | |
| β-Naphtolmonoquecksilberazetat . | — | 1,9 | 9,6 | |
| essigs. merkuri-β-naphtolmonosulfosaures Natrium . . . . | —[1]) | 5,2 | 9,7 | |
| α-Naphtylamindiquecksilberazetat | — | — | 1,0 | |
| oxymerkurinaphtionsaures Natrium . . . . . | 7,6 | 9,9 | 11,4[2]) | |
| 1-5Naphtylaminsulfosäurequecksilberazetat . . . . . | 3,1 | 7,1 | 10,8 | |
| oxymerkuri-2-6-naphtylaminsulfosaures Natr. . . . . | 10,6[2]) | 11,7[2]) | 13,7[2]) | |
| β-Naphtylaminquecksilberazetat . | — | 0,2 | 2,4 | |

Besonders erwähnt werden muß noch die Einwirkung von Jodkali auf die Quecksilberderivate. Zunächst vollzieht sich dabei die Reaktion auch dann quantitativ, wenn nur die berechnete Menge Jodkali angewendet wurde, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist. Andererseits ist auch dabei wieder der komplex-bildende Charakter der Naphtylamine deutlich zu erkennen. Läßt man berechnete Mengen Jodkali auf Naphtolquecksilberderivate einwirken, so entsteht Quecksilberjodid, das Filtrat ist dann völlig oder bis auf Spuren frei von Quecksilber. Macht man die Reaktion aber mit Amidoderivaten, so tritt keine Abspaltung von Quecksilberjodid ein. Es muß angenommen werden, daß außerordentlich leicht lösliche Komplexverbindungen entstehen, bei denen das Quecksilber an die Amidogruppe gebunden ist, da vorsichtiger Säurezusatz bis zur Neutralisation eine Ausfällung von Quecksilberjodid bewirkt.

Zu den in der Tabelle angegebenen Versuchen wurde 1/1000 g Mol. Quecksilberderivat und 2/1000 g Mol. Jodkali, sowie 25 ccm Wasser angewendet.

| | | |
|---|---|---|
| Essigs. merkuri-2,6-naphtolsulfosaures Natr. | 9,9 | ccm n/10 KOH |
| α-Naphtolmonoquecksilberazetat . . . . . | 9,6 | |
| α-Naphtoldiquecksilberazetat . . . . . | 19,3 | |
| β-Naphtolmonoquecksilberazetat . . . . . | 9,7 | |

[1]) Bei längerem Stehen oder beim Erhitzen tritt auch hier intensiv alkalische Reaktion auf.

[2]) Diese Werte überschreiten das zu erwartende Maß. Es erklärt sich das aber daraus, daß man nicht sicher ist, ob durch den Essigsäurezusatz eine vollkommene Neutralisation der HgOH-Gruppe erreicht worden ist. Sobald aber noch unveränderte HgOH-Verbindung vorhanden ist, reagiert die HgOH-Gruppe mit dem Halogensalz unter Abspaltung von Alkali, so daß natürlich zu hohe Werte gefunden werden müssen.

## Experimenteller Teil.

### I. Die Darstellungsmethoden.

Für die Darstellung von Quecksilberderivaten kommen zwei Wege in Betracht, einmal der des Zusammenschmelzens der organischen Verbindung mit einem Quecksilbersalze oder die Vereinigung wässriger, alkoholischer oder saurer Lösungen. Bei den löslichen Derivaten wurde zunächst natürlich diese Darstellungsweise angewendet. Bei einigen wurde auch versucht, durch Zusammenschmelzen mit Quecksilberazetat ein Präparat zu erhalten. Das Quecksilbersalz wirkt jedoch außerordentlich stark oxydierend auf die Naphtole und Naphtylamine ein, so daß die Isolierung eines etwa gebildeten Quecksilberderivates aus den tief dunkel gefärbten und meist schmierigen Reaktionsprodukten nicht durchführbar war. Bei der Darstellung aus Lösungen war die Frage zu entscheiden, welches Quecksilbersalz für die Reaktion am geeignetsten wäre. Von der Naphtolmonosulfosäure existiert bereits ein organisches Quecksilberderivat, das durch Vereinigung der Lösung der Schäfferschen Säure mit einer Sublimatlösung bei Gegenwart von Alkali erhalten wurde[1]). Die Verwendung von Quecksilberchlorid zur Darstellung organischer Quecksilberderivate ist schon von Dimroth[2]) erörtert worden, der nachweist, daß die Quecksilbersalze der Halogenwasserstoffsäuren sehr viel weniger zur Darstellung organischer Verbindungen geeignet sind, als das Salz der hydrolytisch stark gespaltenen Essigsäure. Auch ein anderer Grund spricht gegen die Verwendung von Sublimat, da ja die Halogensalze in der Weise auf organische Quecksilberderivate einwirken, daß eine Lockerung oder Aufspaltung der Bindung zwischen Radikal und Quecksilber stattfindet. — Es wird also Quecksilberazetat zu den Merkurierungen verwendet werden. — Der Einfluß der Halogensalze auf die organischen Quecksilberderivate verlangt auch, daß, wenn Natronlauge bei der Darstellung eines Präparates zur Anwendung kommt, diese frei von Chlornatrium sein muß, was bei den meisten Sorten nicht der Fall ist. Daß wirklich die Verwendung einer halogenfreien Natronlauge von Bedeutung ist, konnte daran festgestellt werden, daß eine Anzahl Präparate, wenn man sie mit chlorfreier Natronlauge erwärmte, eine völlig klare Lösung

---

1) DRP. 143726.
2) B. 32, 1758.

gaben, während sie beim Erwärmen mit halogenhaltiger Natronlauge eine, wenn auch geringe Menge eines gelbgrauen Niederschlages abschieden.

## II. Analytische Methoden.

Für die Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen sind mehrere Verfahren bekannt, von denen jedoch nur eines durchaus allgemeine Anwendbarkeit besitzt, nämlich das Verfahren nach Carius. Die jodometrische Bestimmung des Quecksilbers führt zwar in manchen Fällen zu richtigen Ergebnissen, doch ist diese Methode deshalb nicht empfehlenswert, weil die Resultate sehr oft ohne ersichtlichen Grund ganz verschieden ausfallen. In letzter Zeit haben nun E. Rupp und K. Kropat[1]) ein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers in der Merkurisalicylsäure ausgearbeitet, das allgemeine Anwendbarkeit hat für alle die Fälle, wo Halogensalze vollständig abwesend sind. Das Verfahren besteht darin, daß das Quecksilberpräparat mittels Kaliumpermanganat und Schwefelsäure mineralisiert wird, worauf dann das Quecksilber durch Titration mit Rhodanlösung bestimmt wird. Versuche haben ergeben, daß dieses Verfahren dem nach Carius nicht nachsteht. Es folgen hier die Analysen zweier Quecksilberpräparate, die das beweisen sollen.

I. Berechnet 39,7 % Quecksilber.
Angewendet 0,2544 g, verbraucht 10,14 ccm n/10 $NH_4SCN$ = 39,9 % Hg,
„ 0,4686 g, gefunden 0,2154 HgS = 39,6 %.

II. Berechnet 45,15 % Quecksilber.
Angewendet 0,4760 g, verbraucht 21,44 ccm n/10 $NH_4SCN$ = 45,1 % Hg,
„ 0,2479 g, gefunden 0,1296 HgS = 45,05 %.

Die Bestimmung der Essigsäure geschah in der Weise, daß etwa ein Gramm des betreffenden Präparates mit Phosphorsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, und die übergehende Essigsäure mit n/10 Kalilauge titriert wurde.

### Merkurierung des β-Naphtols.

Ein β-Naphtolquecksilberazetat ist bereits von Bamberger[2]) beschrieben worden. Der Versuch wurde in folgender Weise wiederholt:

14,4 g β-Naphtol wurden in 75 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 32,0 g Quecksilberazetat in 125 ccm 30 %iger Essigsäure hinzugefügt. Es begann sofort durch die

---

[1]) Apoth. Z. 1912, 377.
[2]) B. 31, 2624.

ganze Lösung ein weißer Körper auszukristallisieren. Er wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure analysiert.

Angewendet 0,2662 g, verbraucht 11,2 ccm n/10 $NH_4SCN$ = 49,9 % Hg,
„ 0,3684 g, „ 15,3 „ „ „ = 49,3 % Hg.
Berechnet 49,75 % Hg.

Es ist also der von Bamberger bereits beschriebene Körper wiederum erhalten worden.

Von Schwefelammonium wird der Körper nicht geschwärzt.

**Merkurierung des α-Naphtols.**

Es wurde zunächst versucht, ob der Eintritt von Quecksilber auch in alkoholischer Lösung stattfindet. Zu diesem Zwecke wurden 3,6 g α-Naphtol in 25 ccm Alkohol gelöst, darauf etwa 40 ccm Wasser hinzugefügt, wobei noch keine Ausscheidung von α-Naphtol stattfand, und dann eine Lösung von 8 g Quecksilberazetat in 35 ccm Wasser hinzugefügt. Es fiel sofort ein gelber Körper aus, der auf Zugabe von mehr Alkohol zunächst wieder in Lösung ging. Langsam trat dann eine Trübung ein und schließlich erstarrte das ganze Reaktionsgemisch zu einem intensiv gelb gefärbten Gel. Natronlauge löste dieses Gel unter Abscheidung geringer Mengen metallischen Quecksilbers. Die Lösung färbte sich immer dunkler, bis schließlich eine tiefbraune Flüssigkeit entstanden war, wobei noch weitere Mengen metallischen Quecksilbers vielleicht auch Quecksilberoxyduls ausgeschieden wurden. Die frische gelbe Lösung reagierte intensiv mit Schwefelammonium.

2. Versuch.

3,6 g α-Naphtol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 8 g Quecksilberazetat in 50 ccm verdünnter Essigsäure hinzugefügt. Es trat bald die Abscheidung weißer Kristalle auf. Aus den Mutterlaugen dieser ersten Kristallisation konnten noch weitere weiße Kristalle erhalten werden. Sie reagierten nicht mit Schwefelammonium und lösten sich in Natronlauge außerordentlich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, auf Zusatz weiterer Mengen Natronlauge entstand in dieser Lösung eine weiße kristallinische Fällung. Auch in Eisessig ist der Körper löslich. Wenn man die Kristalle absaugt und mit Wasser auswäscht, so nehmen sie sehr rasch eine intensiv gelbe Farbe an. Auf Zusatz eines Tropfens Eisessig oder eines Tropfens Natronlauge geht diese gelbe Farbe sofort wieder in Weiß über. Zur Analyse wurde der mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Essigsäure war auch nicht in Spuren nachzuweisen.

Quecksilberbestimmung.

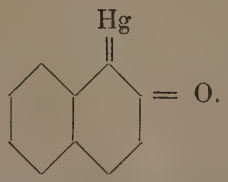
Angewendet 0,3928 g, verbraucht 22,07 ccm n/10 Rhodan = 56,2 % Hg,

Angewendet 0,4408 g, verbraucht 24,68 ccm n/10 Rhodan = 56,0 % Hg.

Verbrennung.

Angewendet 0,2111 g, gefunden 0,2556 g $CO_2$ = 33,02 % C,
„ 0,0418 g $H_2O$ = 2,22 % H.

Da der Körper frei von Essigsäure ist, und auch die intensiv gelbe Farbe, sowie seine in alkoholisch-alkalischer Lösung leichte Zersetzlichkeit dafür sprechen, so wurde eine chinoide Struktur für den Körper angenommen. Demnach würde ihm also die Formel zukommen




Die gefundenen Werte entsprechen jedoch dieser Formel nicht, vielmehr einer Formel, die 1 Mol. Wasser mehr enthält. Dieser Körper würde das Molekulargewicht 360 besitzen. Es berechnen sich für ihn

33,33 % C, 2,24 % H, 55,56 % Hg.

Da der Körper amorph ist und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, so kann es sich hier nicht um Kristallwasser handeln, vielmehr muß das eine Molekül Wasser in Form von Konstitutionswasser vorliegen.

Das Verhalten des Körpers gegen Schwefelammonium ist eigenartig. Zunächst reagiert er mit Schwefelammonium nicht. Nach einigen Minuten tritt aber dann eine plötzliche, durch die ganze Flüssigkeit gehende Schwärzung auf, während bei anderen Quecksilberderivaten ein allmählicher Eintritt der Reaktion beobachtet wird. Auch dieses Verhalten wird auf die chinoide Struktur des Körpers zurückgeführt. Gegen Chlornatrium ist der Körper ziemlich beständig, es tritt erst beim Erhitzen damit alkalische Reaktion auf. Bromkalium ruft schon in der Kälte eine geringfügige alkalische Reaktion hervor, Jodkalium reagiert zunächst nur schwach, dann aber plötzlich unter Ausscheidung von Quecksilberjodid und Auftreten stark alkalischer Reaktion quantitativ.

3. Versuch.

3,6 g α-Naphtol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine solche von 16,0 g Quecksilberazetat in 50 ccm 30 %iger Essigsäure hinzugefügt. Es kristallisierten nach kurzem Stehen farblose lockere Nadeln aus. Der Körper wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Es entstand wiederum ein allerdings nicht so intensiv gelb gefärbter Körper. Da die Mutterlauge nach dem Neutralisieren mit Ammoniumkarbonatlösung nicht mehr mit Schwefelammonium reagierte, so mußte ein Diquecksilberderivat entstanden sein. Der gelbliche Körper wurde nochmals in Essigsäure gelöst und die daraus erhaltene Kristallisation mit den aus den Mutterlaugen noch auskristallisierenden Mengen zusammen abgesaugt und mit schwach essigsaurem Wasser ausgewaschen. Zur Analyse wurde er im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper war nunmehr rein weiß.

Quecksilberbestimmung.

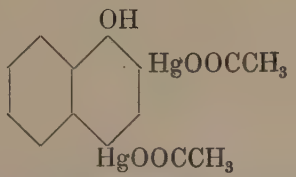
Angewendet 0,4374 g, verbraucht 26,11 ccm n/10 Rhodan = 59,7 % Hg,

Angewendet 0,5782 g, verbraucht 34,54 ccm n/10 Rhodan = 59,6 % Hg.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,7504 g, verbraucht 23,71 ccm n/10 Kalilauge = 18,6 % Essigsäure.

Für einen Körper von der Formel




berechnen sich 60,6 % Quecksilber und 17,88 % Essigsäure. Während also der Quecksilbergehalt zu niedrig gefunden wurde, wurde der Essigsäuregehalt etwas zu hoch gefunden. Eine nochmalige Darstellung des Körpers änderte jedoch an dem Analysenbefund nichts.

Jedenfalls beweisen die Analysen die Existenz eines Diquecksilberderivates des α-Naphtols. Gegen Schwefelammonium ist der Körper durchaus beständig. Das Verhalten gegen Halogensalze entspricht ganz dem des Monoquecksilberderivates.

**Merkurierung der Schäfferschen Säure.**

Von der β-Naphtolmonosulfosäure (2,6) (Schäffersche Säure) existiert bereits ein Quecksilberderivat, das in dem DRP. 143 726

beschrieben worden ist. Jedoch wird diesem Präparat dort eine Konstitution zugeschrieben, die mit den angegebenen Reaktionen nicht in Einklang steht. Es wird nämlich gesagt, daß man aus dem Natriumsalz der Schäfferschen Säure durch Zugabe von Sublimat in Gegenwart von Alkalikarbonat eine „Quecksilberoxychloridverbindung" erhält, die leicht löslich ist und weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Natronlauge reagiert. Schon aus diesen Angaben erkennt man, daß es sich in Wirklichkeit um eine quecksilbersubstituierte Naphtolmonosulfosäure handelt.

Zur Darstellung eines Derivates dieser Säure wurden 14,1 g des mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisierenden Salzes in 100 ccm heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 16 g Quecksilberazetat in 100 ccm heißem Wasser hinzugefügt. Nach einigem Stehen kristallisiert ein weißer Körper aus. Nach dem Absaugen kann man durch Eindampfen aus den Mutterlaugen noch weitere Kristallisationen erhalten. Der Körper ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Leicht dagegen, wenn man mit Essigsäure schwach ansäuert oder mit Natronlauge schwach alkalisch macht. In starker Natronlauge löst sich der Körper vorübergehend, um dann in Form feiner Kristallchen wieder auszufallen. Gegen Schwefelammonium ist der Körper sehr beständig. Die Analyse ergab folgende Werte:

Quecksilberbestimmung.

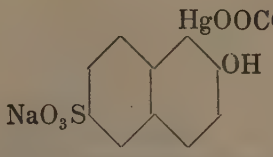
Angewendet 0,2544 g, verbraucht 10,14 ccm n/10 Rhodan = 39,9 % Hg,

Angewendet 0,4686 g, gefunden 0,2154 g HgS = 39,6 % Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,3326 g, gefunden 0,0448 g $Na_2SO_4$ = 4,4 % Na.

Für die Formel




berechnen sich 39,7 % Quecksilber und 4,6 % Natrium. Der Körper hat also die durch die Formel ausgedrückte Konstitution. Für die Stellung des Quecksilbers in α-Stellung spricht einmal die Theorie, fernerhin aber auch der Versuch der Kuppelung mit Diazolösung. Nach dem Kuppeln ist das Quecksilber durch Schwefelammonium nachweisbar; da die Naphtolderivate in alkalischer Lösung an $C_1$ kuppeln, so ist damit die Stellung des Quecksilbers festgestellt.

Gegen Halogensalze verhält sich der Körper folgendermaßen: Chlornatrium ruft in der Kälte keine oder nur eine sehr geringe alkalische Reaktion hervor. Dagegen ist auf Zusatz von Kochsalz die

Beständigkeit gegen Schwefelammonium herabgemindert. Erwärmt man mit Kochsalz, besonders in essigsaurer Lösung, so geht die Abspaltung des Quecksilbers glatt vor sich. Um das zu beweisen, wurde aus 5,6 g Schäfferschem Salze und 6,4 g Quecksilberazetat in der oben beschriebenen Weise unter Zugabe von Essigsäure eine Lösung bereitet, die zunächst mit Schwefelammonium nicht reagierte. Es wurden dann 1,2 g Chlornatrium hinzugefügt und die Mischung nun 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sofort schwarzes Quecksilbersulfid ausfiel. Das Filtrat war vollkommen frei von Quecksilber. Bromkalium wirkt energischer wie Chlornatrium. Es bewirkt bereits in der Kälte das Auftreten alkalischer Reaktion. Jodkalium reagiert durchaus quantitativ. Fügt man zu einer Anreibung von 1/1000 g Mol. des Präparates in 25 ccm Wasser 1/1000 g Mol. Jodkalium hinzu, so fällt ein gelber Körper, während die überstehende Flüssigkeit bald zu einem Gel erstarrt, das in der Hitze löslich ist. Der ausgefallene gelbe Körper wurde nach einigem Stehen tief dunkelrot und kristallinisch. Er löst sich glatt in Jodkalilösung, besteht also aus Quecksilberjodid. Die überstehende Flüssigkeit enthielt zwar noch organisch gebundenes Quecksilber, jedoch konnte Jod nicht darin nachgewiesen werden. Es geht also daraus hervor, daß sich bei Zugabe einer Menge Jodkali, die nicht genügt, um alles Quecksilber in Quecksilberjodid überzuführen, nicht etwa zunächst eine Verbindung vom Typus R — HgJ bildet, sondern daß die Zersetzung soweit vor sich geht, wie das Jodkali reicht. Gibt man zu 1/1000 g Mol. des Derivates 2/1000 g Mol. Jodkali hinzu und filtriert von dem ausgeschiedenen Quecksilberjodid ab, so ist die Flüssigkeit vollständig oder bis auf geringe Spuren frei von Quecksilber.

Ein Diquecksilberderivat darzustellen, gelingt nicht. Läßt man auf 1 Mol. Schäfferschen Salzes 2 Mol. Quecksilberazetat einwirken, so entsteht zunächst eine farblose Lösung, aus der ein weißer Körper auskristallisiert. Die Mutterlauge reagiert mit Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd. Der weiße Körper hat die Zusammensetzung des oben erhaltenen Monoquecksilberderivates.

### Merkurierung der 1,4 Naphtolmonosulfosäure.

Das Ausgangsmaterial, das Natriumsalz dieser Säure ist außerordentlich unrein. Es gelingt nicht, es durch Umkristallisieren zu reinigen. Zur Darstellung eines Quecksilberderivates werden 6 g in 50 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 6,4 g Quecksilberazetat in 50 ccm Wasser hinzugefügt. Nach längerem Stehen kristallisiert

langsam ein Körper in Nadelbüscheln aus. Seine Farbe ist gelblich braun. Er kann nicht durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure in weißer Form erhalten werden. Eine Chinonform, wie sie bei den Derivaten des α-Naphtols vorkam, kann jedoch auch nicht vorliegen, da der Körper sich ganz so verhält, wie der aus Schäfferscher Säure dargestellte. Die Färbung ist wahrscheinlich auf die große Unreinheit des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

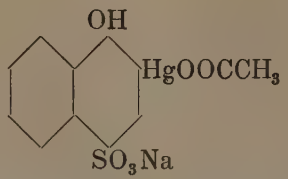
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3432 g, verbraucht 13,2 ccm n/10 Rhodan = 39,3 % Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,3368 g, gefunden 0,0468 g $Na_2SO_4$ = 4,5 % Na.

Für die Formel




berechnen sich 39,7 % Quecksilber und 4,6 % Natrium. Der Körper hat die durch die Formel ausgedrückte Konstitution. Sein Verhalten gegen Natronlauge, Schwefelammonium und die Halogensalze entspricht durchaus dem des Quecksilberderivates der Schäfferschen Säure. Auch hier gelingt es nicht, ein Diquecksilberderivat darzustellen.

### Merkurierung der 1,5 Naphtolsulfosäure.

Das Ausgangsmaterial ist außerordentlich unrein. Es stellt einen fast schwarzen Körper dar, der im Wasser zu einer tief dunkelbraunen, trüben Flüssigkeit löslich ist. Es wird versucht, den Körper über das Zinksalz rein zu erhalten. Trotz außerordentlich großen Materialverlustes erhält man am Ende immer noch ein ziemlich stark gefärbtes Präparat. Es wird mit diesem versucht, ein Monoquecksilberderivat darzustellen, in dem etwa 3 g in 15 ccm Wasser gelöst werden, und eine Lösung von 3,2 g Quecksilberazetat in 15 ccm Wasser hinzugefügt wird. Es fällt sofort ein gelber schmieriger Körper aus, dessen Farbe an das gelbe α-Naphtolderivat erinnert. In Eisessig ist der Körper in der Hitze löslich. Es kristallisieren farblose Kristalle aus, während die überstehende Flüssigkeit tief grün gefärbt ist. Der auskristallisierte Körper wird abfiltriert und mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen. Er enthält reichliche Mengen Merkuroazetat. Um dieses zu entfernen,

wird der Körper in möglichst wenig Natronlauge gelöst, worin eine farblose Lösung entsteht, während sich Merkurooxyd abscheidet. Die Lösung wird abfiltriert und eine Probe davon mit verdünnter Essigsäure ganz schwach angesäuert. Schwefelammonium ruft in dieser Probe keine Schwärzung hervor, wohl aber scheidet alkalische Zinnchlorürlösung reichliche Mengen Quecksilber ab. Es liegt also ein organisches Quecksilberderivat der 1,5 Naphtolsulfosäure vor. Die alkalische Lösung wird nun mit Essigsäure angesäuert, um daraus das Quecksilberderivat zu erhalten. Es tritt aber jetzt auch wieder beim Stehen eine Zersetzung ein, wiederum wird Merkuroazetat ausgeschieden, so daß die nunmehr übrig bleibende Substanz zu geringfügig ist, um weitere Versuche einer Reindarstellung des Körpers vorzunehmen. Der Versuch hat nur das eine bewiesen, daß ein Quecksilberderivat der 1,5 Naphtolsulfosäure entstanden ist.

Es wird nun noch mit einer geringen Menge des Körpers versucht, ob die Einführung zweier Quecksilberatome in dem Kern möglich ist. Zu diesem Zwecke werden 1,5 g des Natriumsalzes in 10 ccm Wasser gelöst, und eine Lösung von 3,2 g Quecksilberazetat in je 10 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach längerem Stehen scheiden sich fast farblose Kristalle aus. Die Mutterlauge reagiert nach dem Neutralisieren mit Ammoniumkarbonatlösung nicht mehr mit Schwefelammonium. Auch der Körper selbst, der beim Auswaschen mit Wasser wieder gelbe Farbe annimmt, reagiert mit Schwefelammonium nur sehr langsam. Es kann also aus diesem Verhalten geschlossen werden, daß ein Diquecksilberderivat entstanden ist. Die ausgeschiedene Menge des Körpers ist zur Analyse zu gering. Aus den Mutterlaugen ist aber durch Eindampfen eine weitere Kristallisation nicht zu erhalten, da dann wiederum Zersetzung eintritt.

### Merkurierung von β-Naphtylamin.

Vereinigt man die Lösungen äquivalenter Mengen β-Naphtylamin und Quecksilberazetat in Eisessig, so tritt eine teilweise Reduktion des Quecksilbersalzes zu Merkurosalz ein, wobei die Lösung eine rote Farbe annimmt. Verwendet man Lösungen in verdünnter Essigsäure, so findet eine derartige Reduktion nicht statt. 1,4 g β-Naphtylamin und 3,2 g Quecksilberazetat wurden getrennt in je 25 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösungen vereinigt. Es entsteht eine farblose Lösung, aus der sich bald farblose Kristalle ausscheiden. Der Körper ist in sehr viel Wasser, das schwach alkalisch gemacht wurde, farblos löslich; bringt man ihn aber mit unverdünnter Natronlauge zusammen, so

wird er intensiv gelb, ohne sich zu lösen. Mit Schwefelammonium reagiert sowohl der farblose wie der gelbe Körper außerordentlich intensiv. Die Analyse ergab folgende Werte.

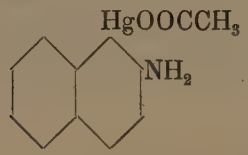
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3882 g, verbraucht 18,91 ccm n/10 Rhodan = 48,8 % Hg.

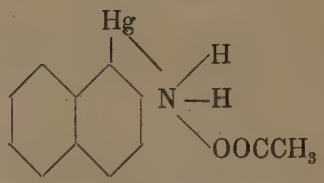
Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,6852 g, verbraucht 18,6 ccm n/10 Kalilauge = 15,2 % Essigsäure.

Für eine Formel




oder




berechnen sich 49,9 % Quecksilber und 14,97 % Essigsäure. Diese Werte stimmen zwar mit den gefundenen nicht genau überein, denn es wurde etwa 1 % Quecksilber weniger gefunden, als wie berechnet worden ist. Immerhin kann aber angenommen werden, daß ein Quecksilberderivat der obigen Formel sich gebildet hat, bei dem das Quecksilber außerordentlich locker am Kern gebunden ist. Die Halogensalze wirken nicht sehr intensiv auf den Körper ein. Da er selbst schon stark mit Schwefelammonium reagiert, so ist eine Verstärkung der Schwefelammoniumreaktion durch die Halogensalze nicht nachzuweisen. Die freiwerdende Alkalimenge ist ziemlich gering. Chlornatrium macht überhaupt kein Alkali frei, Bromkalium nur Spuren und auch mit Jodkali war nach 5 Minuten eine auch nur annähernd quantitative Reaktion nicht festzustellen. Reaktionserschwerend wirkte die völlige Unbenetzbarkeit des Präparates mit Wasser, so daß es selbst beim Anreiben mit Wasser Klumpen gab, die nur äußerst schwierig oder auch gar nicht zu zerreiben waren.

### Merkurierung von α-Naphtylamin.

4,2 g α-Naphtylamin werden in 20 ccm Alkohol und 20 ccm Eisessig gelöst und dann 50 ccm siedendes Wasser hinzugefügt. Es entsteht so eine klare Lösung. Man vereinigt sie mit einer heißen Lösung von 10 g Quecksilberazetat in 50 ccm Wasser. Es fällt zuerst ein intensiv gelber Körper aus, der aber fast momentan weiß wird und kristallinisch ist. Er wurde abgesaugt; aus der Mutterlauge kristallisierte nichts mehr aus. Die Ausbeute betrug 9,5 g. Der Körper wurde von Natronlauge schwach gelb gefärbt

und reagierte mit Schwefelammonium auch nach längerem Stehen nicht. Zur Analyse wurde er im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

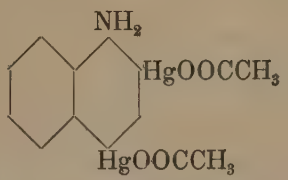
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,4170 g, verbraucht 24,69 ccm n/10 Rhodan
= 59,2 % Hg.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,7234 g, verbraucht 22,88 ccm n/10 Kalilauge
= 18,7 % Essigsäure.

Aus diesem Befunde ergab sich, daß ein Monoquecksilberderivat nicht vorliegen konnte, vielmehr stimmt das gefundene Resultat ganz gut mit den für die folgende Formel berechneten Werten überein.




Es wurden berechnet für Quecksilber 60,7 % und für Essigsäure 17,9 %.

Obwohl bei der Darstellung Mengenverhältnisse angewendet wurden, die nur hätten ein Monoquecksilberderivat voraussehen lassen, so ist doch ein Diquecksilberderivat entstanden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Versuch wurde mit folgenden Mengen wiederholt.

7,2 g α-Naphtylamin, 50 ccm Alkohol, 25 ccm Eisessig, 125 ccm Wasser. 32 g Quecksilberazetat, 200 ccm Wasser. Die theoretische Ausbeute müßte 33,0 g betragen, es wurden erhalten 31,6 g.

Gegen Halogensalze ist das Präparat sehr beständig. Kochsalz und Bromkalium bewirken überhaupt keine Abspaltung von Alkali, es sei denn, daß man längere Zeit damit erwärmt. Auch mit Jodkali tritt nur eine sehr unvollkommene Abspaltung von Alkali ein, es wurden an Stelle von 20 ccm, die theoretisch zu erwarten waren, nur 1,0 ccm Alkali gemessen. Auch die Lockerung des Quecksilbers durch Kochsalz ist durch Schwefelammonium kaum nachweisbar. Mit Bromkalium tritt eine schwache aber deutliche Schwärzung auf, während die Reaktion mit Jodkalium auch hier ziemlich intensiv ist.

### Merkurierung der β-Naphtylamin-6-Sulfosäure.

Zur Darstellung eines Quecksilberderivates dieser Säure wurde zunächst in genau derselben Weise verfahren, wie bei den Naphtolsulfosäuren. 5,6 g des mit 2 Mol. Kristallwasser kristallisierenden

Natriumsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6,4 g Quecksilberazetat in 25 ccm Wasser vereinigt. Es fiel sofort ein weißer, äußerst fein verteilter Körper aus, der mit Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd reagierte. Es hatte sich also hierbei zweifellos ein Quecksilbersalz der Naphtylaminsulfosäure gebildet. Daß hier nur Salzbildung stattgefunden hatte, geht auch aus der Reaktion von Quecksilberazetat mit dem Kupfersalze der Naphtylaminsulfosäure hervor. Das Kupfersalz ist bronzefarbig und löst sich in Wasser farblos auf. Fügt man die berechnete Menge Quecksilberazetatlösung hinzu, so findet sofort Bildung blauer Kupferionen statt, was nur möglich ist, wenn das Quecksilber das Kupfer im Salz ersetzt hat.

Vereinigt man die Lösungen des Natriumsalzes und des Quecksilberazetates nicht kalt, sondern in der Siedehitze miteinander, so fällt wiederum ein außerordentlich fein verteilter, weißer Körper aus, der sich auch nicht auf Essigsäurezusatz löst. Kocht man etwa 5—10 Minuten lang das Reaktionsgemisch, so tritt mit Natronlauge keine Abscheidung von Quecksilberoxyd mehr ein. Vielmehr bildet sich jetzt eine in der Hitze farblose, in der Kälte gelbe Lösung, auf die noch später eingegangen werden wird. Der weiße Körper reagiert jedoch immer noch intensiv mit Schwefelammonium. Die Ausbeute betrug 8,8 g. Da der Körper in allen Solventien unlöslich ist, so konnte er vor der Analyse nicht umkristallisiert werden. Er wurde nur mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper wurde mehrmals dargestellt und jede Quecksilberbestimmung entspricht einer anderen Darstellung.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,4216 g, verbraucht 19,03 ccm n/10 Rhodan = 45,14% Hg,
„ 0,3558 g, „ 16,05 „ „ „ = 44,7% Hg,
„ 0,2466 g, „ 11,23 „ „ „ = 45,2% Hg,
„ 0,2838 g, „ 12,34 „ „ „ = 43,5% Hg.

Natrium war nicht nachweisbar.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,4340 g, verbraucht 3,3 ccm n/10 Kalilauge = 4,6% Essigs.

Schwefelsäurebestimmung.

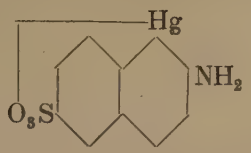
Angewendet 0,1970 g, gefunden 0,1060 g $BaSO_4$ = 18,5% $SO_3$.

Stickstoffbestimmung.

Angewendet 0,1906 g, gefunden 5,8 ccm N(p = 374 mm, t = 13°) = 3,5% N.

Nach der Darstellungsweise war anzunehmen, daß sich zuerst das Quecksilbersalz der Naphtylaminsulfosäure gebildet hat, das

sich dann beim Kochen in ein organisches Quecksilberderivat der Naphtylaminsulfosäure umgelagert hätte, ähnlich wie das z. B. bei der Merkurierung der Salizylsäure bekannt ist. Demnach hätte eine Formel




in Betracht kommen können. Die prozentische Zusammensetzung eines solchen Körpers entspricht aber nicht den gefundenen Analysenwerten, da er zum mindesten keine Essigsäure hätte enthalten dürfen. Aber selbst, wenn man annimmt, daß die Amidogruppe mit der Essigsäure salzbildend gewirkt hätte, hätte ein Körper entstehen müssen, der 41,58 % Quecksilber und 12,27 % Essigsäure enthält. Diese Werte stimmen nun wiederum mit den gefundenen nicht überein. Es müßte also mindestens ein Gemisch zweier Körper vorliegen, von denen der eine die obige Formel, der andere die Salzformel mit Essigsäure haben müßte. Die prozentische Zusammensetzung des essigsäurefreien Körpers müßte folgende sein:

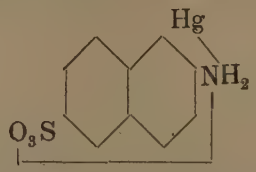
47,51 % Quecksilber, 3,3 % Stickstoff und 19,02 % $SO_3$.

Der essigsäurehaltige Körper müßte folgende prozentische Zusammensetzung haben:

41,58 % Quecksilber, 2,9 % Stickstoff, 16,65 % $SO_3$ und 12,27 % Essigsäure. Die gefundenen Analysenwerte liegen bis auf den Wert für Stickstoff zwischen den errechneten Werten für diese beiden Körper.

Der weiße Körper reagierte jedoch immer intensiv mit Schwefelammonium, und es wäre bei den beiden oben angegebenen Formeln gar nicht zu verstehen, warum der Körper mit Schwefelammonium reagieren sollte. Es ist nun noch zu berücksichtigen, daß die Amidogruppe die Tendenz hat, mit der $SO_3H$-Gruppe ein inneres Salz zu bilden. Da nun bei der Darstellung des Präparates aus dem Natriumsalz sämtliches Natrium abgespalten wird, während bei der Darstellung des entsprechenden Präparates aus der Naphtolsulfosäure selbst in ziemlich stark essigsaurer Lösung stets das Natriumsalz entsteht, so muß wohl angenommen werden, daß auch bei dieser Reaktion innere Salzbildung stattfindet. Es kommt hinzu, daß die Amidogruppe Neigung hat, mit Quecksilber Komplexverbindungen einzugehen, so daß also aus dem zunächst gebildeten Quecksilbersalz bei der Umlagerung während des Kochens nicht nur ein Einschwenken des Quecksilbers in den Kern stattfinden wird, vielmehr wird es auch einen Teil seiner Affinität an den Stickstoff absättigen,

während dieser teilweise mit der $SO_3H$-Gruppe ein inneres Salz bildet. Über die Berechtigung einer derartigen Annahme ist bereits im theoretischen Teile gesprochen worden. Es müßte also neben den oben beschriebenen Körpern noch ein dritter entstehen können, dessen Formel folgendermaßen zu schreiben ist.




Seine prozentische Zusammensetzung müßte folgende sein. 47,51 % Quecksilber, 19,02 % $SO_3$, 3,33 % Stickstoff. Die gefundenen Analysenwerte lassen also ein Gemisch der drei angegebenen Körper zu. Dieser dritte Körper müßte nun infolge seiner Quecksilberstickstoffbindung mit Schwefelammonium reagieren. Dadurch wäre auch dieses Verhalten des Körpers erklärt. Es ist nun noch die Reaktion mit Natronlauge zu erörtern, die nur eine weitere Bestätigung des bis jetzt Gesagten ergibt.

Läßt man zu der heißen Mischung, die durch Kochen des Quecksilbersalzes entstanden ist, Natronlauge fließen, so entsteht eine in der Hitze farblose Lösung, die beim Erkalten intensiv gelb wird und einen gelben Körper ausfallen läßt. Nach kurzem Stehen kristallisiert dann ein farbloser Körper aus. Filtriert man den gelben Körper ab, ehe der farblose zu kristallisieren beginnt, so kann man feststellen, daß der gelbe Körper mit Schwefelammonium intensiv reagiert, während der farblose das nicht tut. Die Formeln für die Einwirkung der Natronlauge sind bereits im theoretischen Teile ausführlich angegeben worden. Sie erklären das Entstehen zweier verschiedener Körper aus dem Gemisch, dessen Analyse oben angegeben ist.

Die Reindarstellung des gelben Körpers stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil er recht unbeständig ist, sich nur schlecht abfiltrieren läßt, und während des Filtrierens häufig der farblose Körper zu kristallisieren beginnt. Immerhin konnte der gelbe Körper nach dem folgenden Verfahren mehrmals rein dargestellt und analysiert werden. Beim Aufbewahren zersetzt er sich auch bei Luftabschluß ziemlich rasch unter Annahme einer schmutzig grauen Farbe. Löst man solchen zersetzten Körper in Wasser auf, so bleibt ein unlöslicher, schwarzer, stark quecksilberhaltiger Körper zurück (Quecksilberoxydul), während eine tief dunkelbraune Lösung entsteht, die durch Zinnchlorür entfärbt werden kann und auf Zusatz von Eisenchlorid wieder rotbraune Farbe annimmt.

Zur Darstellung löst man 5,6 g naphtylaminsulfosaures Natrium in 125 ccm siedendem Wasser und fügt eine heiße Lösung von 6,4 g Quecksilberazetat in 25 ccm Wasser hinzu. Man kocht nun einige Minuten und gibt dann tropfenweise Natronlauge bis eben zur Lösung zu. Nun wird rasch auf etwa 70° abgekühlt und der gelbe Körper durch Hinzufügen von 150 ccm Alkohol ausgefällt. Man kühlt rasch unter Schütteln vollständig ab und saugt dann den Niederschlag durch ein großes Filter ab. Aus der Mutterlauge kann man dann noch weißen Körper erhalten. Nach sorgfältigem Auswaschen des gelben Körpers mit 50%igem Alkohol, dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther erhält man ihn als feines Pulver von etwa eigelber Farbe, das man zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure trocknet. Frisch bereitet, löst sich der Körper in Wasser mit gelber Farbe auf. Stellt man sich eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung her und fügt dann reichlich konzentrierte Natronlauge hinzu, so tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Merkuroxyd ein, in der überstehenden Flüssigkeit kristallisiert dann der weiße Körper.

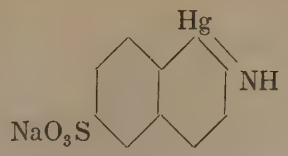
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,2479 g, gefunden 0,1296 g HgS = 45,05 % Hg,
„ 0,4760 g, verbraucht 21,44 ccm n/10 Rhodan = 45,1 % Hg

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,3450 g, gefunden 0,0568 g $Na_2SO_4$ = 5,3 % Na.

Für eine Formel




berechnen sich 45,15 % Quecksilber und 5,2 % Natrium. Der gelbe Körper hat also die durch obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung.

Um den farblosen Körper dazustellen, verfährt man zunächst genau so wie bei der Darstellung des gelben Körpers, fügt aber einen reichlichen Überschuß von Natronlauge hinzu. Man läßt dann von selbst erkalten, wobei zunächst etwas gelber Körper ausfällt, der sich ziemlich rasch unter Schwärzung zersetzt. In der Hauptsache kristallisiert beim Erkalten der farblose Körper aus, der jedoch noch nicht rein weiß ist. Durch Umkristallisieren aus schwach alkalischem Wasser, worin der Körper in der Hitze sehr leicht löslich ist, kann man ihn rein weiß erhalten. Er löst sich in Wasser, verdünntem Alkohol und verdünnten Alkalien. In wässriger Lösung reagiert er nicht mit Schwefelammonium. Setzt

man Essigsäure zu der wässrigen Lösung, so fällt ein weißer gallertiger Körper, der mit Schwefelammonium reagiert. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,1959 g, verbraucht 8,095 ccm n/10 Rhodan = 41,3% Hg,
„ 0,4546 g, „ 19,03 „ „ „ = 41,9% Hg,
„ 1,0866 g, „ 44,87 „ „ „ = 41,3% Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2424 g, gefunden 0,0358 g $Na_2SO_4$ = 4,8% Na,
„ 0,6774 g, „ 0,0998 g „ = 4,8% Na,
„ 0,5518 g, „ 0,0805 g „ = 4,8% Na.

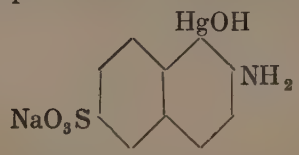
Schwefelsäurebestimmung.

Angewendet 0,2553 g, gefunden 0,0480 g $BaSO_4$ = 16,1% $SO_3$.

Verbrennung.

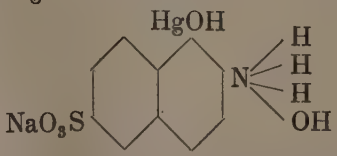
Angewendet 0,2844 g, gefunden 0,2616 g $CO_2$, 0,0504 g $H_2O$
= 24,8% C, 2,0% H,
„ 0,2166 g, gefunden 0,1926 g „ 0,0336 g „
= 25,1% C, 1,8% H.

Die einzelnen Werte stimmen untereinander gut überein. Als Formel für diesen Körper wäre nun vorauszusehen gewesen




Die prozentische Zusammensetzung dieses Körpers stimmt jedoch nicht mit den oben gefundenen Werten überein. Übereinstimmung findet erst dann statt, wenn wir ein Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser annehmen. Dann berechnen sich folgende Werte: 41,75% Quecksilber, 4,8% Natrium, 16,7% $SO_3$, 25,05% C und 2,1% H.

Da nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum Kristallwasser nicht mehr vorhanden sein kann, so muß ein Mol. Konstitutionswasser angenommen werden. Eine Formel




kann nicht ohne weiteres angenommen werden, da Beweise für eine OH-Gruppe am Stickstoff nicht vorhanden sind. Es ist jedoch kaum nötig anzunehmen, daß das Wasser an einer bestimmten Stelle festgebunden ist, vielmehr dürfte wohl eine „aquo-Verbindung“ vorliegen.

**Verhalten der Quecksilberderivate der Naphtylaminsulfosäure gegen Halogensalze.**

Aus allen drei Verbindungen spalten Halogensalze, selbst Chlornatrium, sofort Quecksilber ab. Setzt man zu dem ersten farblosen Körper Kochsalzlösung zu, so tritt natürlich, da der Körper an sich sauer reagiert, zunächst kein Alkali auf. Hat man aber vorher etwas Alkali bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion zugegeben, so entsteht durch Kochsalzlösung sofort intensiv alkalische Reaktion. Setzt man zu einer Anschüttelung dieses weißen Körpers tropfenweise verdünnte Jodkalilösung hinzu, so wird zunächst gelbes Quecksilberjodid abgeschieden, das sich dann in einem Überschusse von Jodkali farblos auflöst. Eine quantitative Verfolgung der Reaktion ist bei diesem Körper deshalb nicht angebracht, da er ja auf keine einheitliche Formel zurückzuführen ist.

Der gelbe Körper reagiert mit allen Halogensalzen unter intensiver Alkaliabspaltung. Auch er ist seiner Zersetzlichkeit halber nicht genauer untersucht worden.

Der farblose, aus alkalischer Lösung erhaltene Körper schließlich reagiert ebenfalls mit allen Halogensalzen unter Abspaltung von Alkali. Es könnte zunächst angenommen werden, daß es sich nur um eine Reaktion der HgOH-Gruppe mit dem Halogensalz handele, wobei ebenfalls alkalische Reaktion auftreten muß. Daß dies aber nicht allein der Fall ist, geht daraus hervor, daß die freigemachten Mengen Alkali durchaus nicht gleich, sondern entsprechend dem Halogensalze abgestuft sind. $^1/_{1000}$ Mol. des Körpers wurde mit je $^1/_{1000}$ Mol. Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium zur Reaktion gebracht. Das Chlorkalium machte 2,98 ccm n/10 Kalilauge, das Bromkalium 6,71 ccm und das Jodkalium 10,2 ccm frei.

Es besteht ein Unterschied zwischen der Reaktion von Jodkali mit diesem Präparat und mit Naphtolderivaten. Bei diesen wurde stets Quecksilberjodid abgeschieden. Hier ist das nicht der Fall. Der Grund dafür dürfte wohl in der Neigung der Amidogruppe liegen, mit Quecksilbersalzen komplexartige Verbindungen einzugehen. Die Abspaltung von Quecksilberjodid tritt sofort ein, wenn man zu dem Reaktionsgemisch tropfenweise verdünnte Essigsäure zufügt. Sobald ein gewisser Neutralisationsgrad erreicht ist, scheidet sich dann das Quecksilberjodid aus. Ähnlich wie man aus alkalischen Lösungen von Quecksilberjodid-Jodkali durch Zusatz von verdünnten Säuren Quecksilberjodid abscheiden kann.

Da also das Quecksilber-Halogensalz hierbei dem Reaktionsgemisch nicht entzogen wird, so wird natürlich hier erst recht die Reaktion nur bis zu einem Gleichgewicht verlaufen können.

Der Nachweis der Stellung des Quecksilbers konnte durch Kuppelung mit Diazosulfanilsäure erbracht werden. Während die Lösung des aus alkalischer Flüssigkeit erhaltenen weißen Körpers mit Schwefelammonium nicht reagierte, wurde die Farblösung intensiv geschwärzt. Es muß also das Quecksilber in α-1-Stellung sich befunden haden.

Die Einführung eines zweiten Atoms Quecksilber in die 2,6-Naphtylaminsulfosäure war nicht möglich. Zu der Lösung eines Moleküls oxymerkurinaphtylaminsulfosauren Natriums wurde die Lösung eines Moleküls Qnecksilberazetat hinzugefügt. Es entstand eine gelbe Lösung, die leicht zu einem Gel erstarrte. Durch Natronlauge ging das Gel mit tiefdunkelroter Farbe in Lösung. Alle diese Lösungen werden von Schwefelammonium sofort geschwärzt. Beim Einleiten von Kohlensäure in die rote alkalische Lösung scheidet sich zunächst ein roter, bald mißfarbig gelbbraun werdender, schwerer Körper ab, der in Wasser und Natronlauge unlöslich ist, sich dagegen in Säuren leicht auflöst.

Es konnte festgestellt werden, daß gänz ähnliche Lösungen entstanden, wenn man an Stelle der berechneten Menge Quecksilberazetat willkürliche Mengen (mehr oder weniger) hinzufügte, so daß also eine Substitution nicht erfolgt sein kann.

**Merkurierung der β-Monomethylamidonaphtalin-6-sulfosäure.**

Ein Mol. der freien Säure wurde mit der berechneten Menge Natriumkarbonat in das Alkalisalz übergeführt, dann wurde die Lösung eines Mol. Quecksilberazetat hinzugefügt. Nach Zugabe von etwas Essigsäure trat klare Lösung ein. Die Lösung war gelb gefärbt und zersetzte sich beim Erwärmen unter Schwarzfärbung und Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Die überstehende Flüssigkeit ließ auf Zusatz von Natronlauge Quecksilberoxydul ausfallen und wurde von Schwefelammonium intensiv geschwärzt. Das Präparat liefert also kein Quecksilberderivat, sondern wird durch Quecksilberazetat oxydiert, wobei das Quecksilber selbst zu Merkurosalz und metallischem Quecksilber reduziert wird.

**Merkurierung der β-Dimethylamidonaphtalin-6-sulfosäure.**

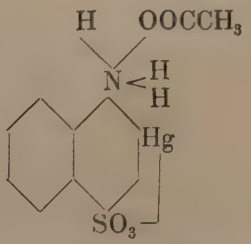
2,7 g des Natriumsalzes wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 3,2 g Quecksilberazetat in 50 ccm Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war, hinzugefügt. Es entstand eine weiße Kristallisation, die nach 2 Stunden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Der so behandelte Körper reagierte sowohl mit Natronlauge wie mit Schwefelammonium unter Schwärzung.

Wiederholt man den Versuch unter Weglassung des Essigsäurezusatzes, so entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der ein gelber, in Wasser kaum löslicher Körper ausfällt. Er reagiert sofort mit Schwefelammonium. In Essigsäure ist der Körper außerordentlich leicht farblos löslich, die Lösung wird sowohl von Natronlauge wie auch von Schwefelammonium sofort geschwärzt. Kocht man ein Gemisch der Lösungen des Natriumsalzes mit Quecksilberazetat, so tritt vollständige Zersetzung ein. Es fällt metallisches Quecksilber aus. Die überstehende Flüssigkeit ist intensiv rot gefärbt und enthält kein Quecksilber mehr.

Auch dieses Präparat wird durch Quecksilberazetat nur oxydiert, ohne daß der Eintritt von Quecksilber in den Kern erfolgt.

**Merkurierung der Naphtionsäure.**

Die Naphtionsäure zeigt in ihrem Verhalten bei der Merkurierung viel Ähnlichkeit mit der β-Naphtylamin-6-Sulfosäure. Vereinigt man die Lösung des Natriumsalzes der Naphtionsäure mit einer Lösung von Quecksilberazetat in der Kälte, so fällt auch wieder ein weißes, äußerst fein verteiltes Quecksilbersalz aus. Beim Kochen des Reaktionsgemisches findet dann wiederum eine Umlagerung statt. Jedoch löst sich der nunmehr entstandene Körper auf Zugabe von Eisessig und Natriumazetat auf. Beim Erkalten kristallisiert ein farbloser Körper aus, der von Natronlauge unter ganz geringfügiger Schwärzung farblos gelöst wird. Eine Gelbfärbung ist nicht zu beobachten. Die Lösung des Körpers reagiert mit Schwefelammonium zunächst nur ganz schwach, nach kurzer Zeit aber intensiver. Man wird daher nicht fehlgehen, wenn man diesem Körper die Formel zuschreibt




Für diese Formel berechnen sich 41,6 % Quecksilber.

Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,3512 g, verbraucht 14,46 ccm n/10 Rhodan = 41,2 % Hg. Natrium konnte nicht nachgewiesen werden.

Der gefundene Wert stimmt mit dem berechneten überein.

Stellt man aus dem mit 4 Mol. Kristalwasser kristallisierenden Natriumsalz in derselben Weise wie bei der β-Naphtylamin-6-sulfo-

säure durch Kochen der Lösungen äquimolekularer Mengen Natriumsalz und Quecksilberazetat den weißen Körper her und fügt zu der heißen Lösung Natronlauge, bis eben Lösung eintritt, so ist die Flüssigkeit anfangs farblos, beim Erkalten tief gelb gefärbt. Es fällt wiederum zunächst ein gelber Körper aus, der ebenfalls sehr leicht zersetzlich ist. In der Hauptsache kristallisiert in Nadelbüscheln ein weißer Körper aus. Wendet man zur Darstellung eine verdünnte Lösung (6,4 g naphtionsaures Natrium, 6,4 g Quecksilberazetat, je 150 ccm Wasser) und einen reichlichen Überschuß von Natronlauge an, so kristallisiert ausschließlich der farblose Körper aus. Dieser reagiert nicht mit Schwefelammonium und gleicht in seinem Verhalten gegen Halogensalze vollkommen dem oxymerkuri-β-naphtylamin-6-sulfosaurem Natrium. Zur Analyse wurde er über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei der Körper eine kanariengelbe Farbe annahm. Durch Zugabe von Wasser geht diese gelbe Farbe wieder in Weiß über.

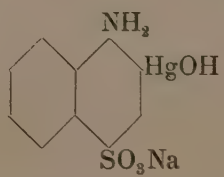
Quecksilberbestimmung.

Angewendet 0,2548 g, verbraucht 11,1 ccm n/10 Rhodan = 43,5 % Hg,
„ 0,6696 g, „ 28,8 ccm n/10 „ = 43,3 % Hg.

Natriumbestimmung.

Angewendet 0,2438 g, gefunden 0,0376 g $Na_2SO_4$ = 5 % Na.

Für eine Formel




berechnen sich 43,4 % Quecksilber und 4,99 % Natrium. Der Körper hat also die durch die Formel angegebene Konstitution.

Die Darstellung eines Diquecksilberderivates gelingt ebenso wenig wie bei der β-Naphtylaminsulfosäure. Auch hier entstehen wieder gelbe Lösungen, die mit Alkali eine gelbrote Farbe annehmen. Die Farben sind weniger intensiv als wie bei der β-Naphtylaminsulfosäure, im übrigen kann aber dasselbe Verhalten festgestellt werden.

**Merkurierung der 1,5 Naphtylaminsulfosäure.**

Als Ausgangsmaterial lag die ziemlich unreine freie Säure vor. Da aber eine Reinigung nicht zu erreichen war, wurde das unreine Präparat zur Darstellung verwendet. 2,4 g der freien Säure wurden in 25 ccm Wasser und möglichst wenig Natronlauge gelöst, dann verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaktion hinzugegeben und eine Lösung von 6,4 g Quecksilberazetat in 25 ccm Wasser hinzu-

gefügt. Es fällt ein fein verteilter kanariengelber Körper aus. Dieser ist in warmem Eisessig löslich und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. Mit Natronlauge entsteht eine tief dunkelgelbe Lösung, aus der jedoch auch durch einen Überschuß von Natronlauge kein Körper abzuscheiden ist, vielmehr zersetzt sich die alkalische Lösung bei einigem Stehen unter Ausscheidung von Quecksilberoxydul. Mit Schwefelammonium reagiert der gelbe Körper nicht. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Quecksilberbestimmung.

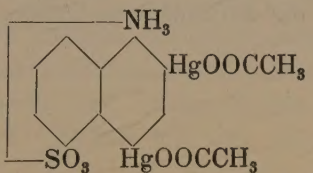
Angewendet 0,1886 g, verbraucht 9,97 ccm n/10 Rhodan = 52,8 % Hg,
„ 0,3210 g, „ 16,98 ccm n/10 „ = 52,9 % Hg.

Natrium war nicht nachweisbar.

Essigsäurebestimmung.

Angewendet 0,5394 g, verbraucht 16,1 ccm n/10 KOH = 16,4 % Essigs.

Für eine Formel




berechnen sich 54,1 % Quecksilber und 15,97 % Essigsäure. Der gefundene Wert für Quecksilber ist etwas über 1 % niedriger als der berechnete. Trotzdem darf wohl angenommen werden, daß die Bildung eines Diquecksilberderivates von der obigen Formel stattgefunden hat.

Ein Monoquecksilberderivat dieser Säure war nicht darstellbar, ebenso wie ja das α-Naphtylamin nur ein Diquecksilberderivat lieferte. Gegen Halogensalze ist der Körper sehr reaktionsfähig. Schon der Zusatz von Kochsalz bewirkt, daß er mit Schwefelammonium intensiv reagiert. Da der Körper eine freie Sulfosäuregruppe enthält, so muß von dem etwa freiwerdenden Alkali eine entsprechende Menge zur Neutralisation dieser Sulfosäuregruppe verbraucht werden und zwar muß bei Anwendung $^1/_{1000}$ g Mol. des Körpers von dem freiwerdenden Alkali soviel zur Neutralisation der Sulfosäuregruppe verbraucht werden, wie 10 ccm einer n/10 Lösung entspricht. Wenn man das berücksichtigt, so verläuft die Reaktion mit Jodkalium völlig und mit Bromkalium annähernd quantitativ. Es wurden zur Titration des Alkalis verbraucht bei Chlornatrium 3,1 ccm, bei Bromkalium 7,1 ccm und bei Jodkalium 10,8 ccm.

### Merkurierung der Naphtalinsulfosäuren.

Die Natriumsalze beider Säuren kristallisieren mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Es wurden je 12 g dieser Natriumsalze in 100 ccm Wasser

gelöst und eine Lösung von 16,0 g Quecksilberazetat in 50 ccm Wasser und 25 ccm 30%iger Essigsäure hinzugefügt. In beiden Fällen fiel sofort ein sehr schwerer weißer Körper aus, der mit Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd reagiert. Durch Zugabe von Eisessig wurde der Körper wieder in Lösung gebracht und nun durch Zusatz von Natronlauge die Essigsäure soweit abgestumpft, daß die Lösung noch klar blieb, dann wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Bei beiden Säuren kristallisierte ein weißer Körper aus, der abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde. Er ist in Wasser recht leicht löslich. Über die Konstitution dieser Verbindungen ist bereits im theoretischen Teile eingehend gesprochen worden. In verdünnten Lösungen verhalten sie sich wie locker gebundenes Quecksilber enthaltende Derivate. In konzentrierten Lösungen zeigt er das Verhalten eines Quecksilber in komplexartiger Bindung enthaltenden Körpers. In der Hitze verhält sich die konzentrierte Lösung wie die Lösung eines Quecksilbersalzes.

# Lebenslauf.

Ich, Richard Brieger, mosaischen Bekenntnisses, bin am 12. Dezember 1887 in Breslau als Sohn des Kaufmann Hugo Brieger geboren. Ich besuchte das Realgymnasium zum heiligen Geist in Breslau und legte an ihm Ostern 1907 das Abiturientenexamen ab. Ich ergriff sodann den Apothekerberuf, legte in Breslau im März 1909 das pharmazeutische Vorexamen ab, konditionierte dann ein Jahr in Stettin und bezog Ostern 1910 die Universität Breslau. Ostern 1912 bestand ich das pharmazeutische Staatsexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren

Gadamer, Gaebel †, Hintze, Herz, Lummer, Oettinger, Pax, Rosen, Winkler.

Es ist mir eine aufrichtige Freude, meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Gadamer, meines aufrichtigsten Dankes für die reiche Anregung, Belehrung und Förderung zu versichern, die er mir während meines Studiums stets in hohem Maße gewährt hat.